Zur Kenntnis

der

Diaethylendiamin-Kobalti-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

LUDWIG GERB aus St. Petersburg

Diplomiert an der physiko-mathem. Fakultät der Kaiserlichen Universität zu Kharkoff.

Begutachtet von Herrn **Prof. Dr. A. WERNER.**

ZÜRICH

Druck von Müller, Werder & Cie.

1902.

Zur Kenntnis

der

Diaethylendiamin-Kobalti-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

LUDWIG GERB aus St. Petersburg

Diplomiert an der physiko-mathem. Fakultät der Kaiserlichen Universität zu Kharkoff.

Begutachtet von Herrn **Prof. Dr. A. WERNER.**

ZÜRICH

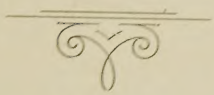
Druck von Müller, Werder & Cie.

1902.

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0007

Allgemeiner Teil.

Da die im experimentellen Teil beschriebene Untersuchung sich mit Tetramminverbindungen des Kobalts beschäftigt, möge zur Orientierung zunächst eine Uebersicht der Tetramminverbindungen der drei- und vierwertigen Metalle vorangestellt werden, d. h. der Verbindungen der Formel $\left[\begin{matrix}\mathrm{IIIA_4}\\ \mathrm{Mex_2}\end{matrix}\right]$ X und $\left[\begin{matrix}\mathrm{IVA_4}\\ \mathrm{Mex_2}\end{matrix}\right]$ X_2, wo A — Ammoniak, X — gleiche oder verschiedene negative Reste bedeutet. Bei den Kobaltiverbindungen kommen ausserdem noch solche Verbindungen in Betracht, die an Stelle von $4NH_3$ · 2 Mol. Aethylendiamin enthalten.

Unter den Tetramminverbindungen der vierwertigen Metalle stehen in erster Linie die Tetramminplatinsalze oder Platindiammine, wie sie auch genannt werden. Dieselben haben bei den theoretischen Betrachtungen über die Metallammoniake eine grosse Rolle gespielt und waren, wohl auch infolge ihrer Beständigkeit sehr oft Gegenstand eingehender Untersuchungen. Man kennt eine grosse Anzahl Verbindungsreihen der Formel $\left[\mathrm{Pt}^{\mathrm{A_4}}_{\mathrm{X_2}}\right]X_2$. Bei der Namensbildung werde ich mich womöglich an die von A. Werner für die Kobaltammoniake gemachten Vorschläge halten.

Folgende Tetramminplatinreihen sind bekannt:

1. Dichlorotetramminplatinreihe $\left[\mathrm{Pt}^{\mathrm{A_4}}_{\mathrm{Cl_2}}\right]X_2$ von Gros[1]) entdeckt, weshalb ihre Salze als „Salze der Gros'schen

[1]) A. 27. 241.

Basis“ bezeichnet werden. Grimm [1]), Räwsky [2]), Gerhardt [3]), Cleve [4]), Cossa [5]), Hadow [6]) untersuchten sorgfältig diese Reihe und stellten charakteristische Verbindungen derselben dar.

2. Dijodoreihe $\left[Pt^{A_4}_{J_2}\right] X_2$ von Cleve [7]) gefunden, auch von Jörgensen [8]) untersucht.
3. Dibromoreihe $\left[Pt^{A_4}_{br_2}\right] X_2$ (Cleve [7]).
4. Bromochlororeihe $\left[\begin{matrix} A_4 \\ Ptcl \\ br \end{matrix}\right] X_2$ Cleve [7]).
5. Bromoxydroxyloreihe $\left[\begin{matrix} A_4 \\ PtBr \\ OH \end{matrix}\right] X_2$ (Cleve [7]).
6. Chloroxydroxyloreihe — (Cleve[7]) $\left[\begin{matrix} A_4 \\ PtCl \\ OH \end{matrix}\right] X_2$. Räwsky[9]) untersuchte das Nitrat, welches deshalb als „Salpetersaures Salz von Räwsky“ bezeichnet wird.
7. Dixydroxyloreihe $\left[Pt^{A_4}_{(OH)_2}\right] X_2$ — (Gerhardt[10]) — auch von Cleve [7]) untersucht.
8. Dinitratoreihe $\left[Pt^{A_4}_{(NO_3)_2}\right] X_2$ (Cleve) [7]).
9. Nitratohydroxyloreihe $\left[\begin{matrix} A_4 \\ PtNO_3 \\ OH \end{matrix}\right] X_2$ (Gerhardt [10]), auch von Cleve [7]) untersucht.

---

[1]) Hndwb. I. Aufl. *6*. 548; A. *99*, 67.
[2]) An. chim. /3/ *22*. 278; A. *68*, 316.
[3]) C. rnd. 1850. 273; *A*. 76. 307.
[4]) Kgl. Sv. Vet. Ak. Hndl. *10*. No. 93; im Ausz. Bul. [2] *17* 482; 7. 12; J. 1867, 321; *B*. 1871. 70. 673.
[5]) Gaz. ch. 17. 1; Ch. C. 1887. 330.
[6]) Soc. /2/ *4*. 345; J. pr. Ch. *100*. 30.
[7]) 1. c. (Cleve).
[8]) Gm. Kr. III. 1106.
[9]) 1. c. (Räwsky).
[10]) 1. c. (Gerhardt).

10. Bromonitratoreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtNO_3\\Br\end{matrix}\right] X_2$ (Cleve [1]).

11. Cloronitratoreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtNO_3\\Cl\end{matrix}\right] X_2$ — (Cleve [1]).

12. Sulfatoreihe $\left[Pt\begin{matrix}A_4\\SO_4\end{matrix}\right] X_2$ — (Cleve [1]).

13. Hydroxylosulfatoreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtSO_4\\OH\end{matrix}\right] X$ — (Cleve [1]).

14. Bromosulfatoreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtSO_4\\Br\end{matrix}\right] X$ (Cleve [1]) z. B.

$$\left[\begin{matrix}A_4\\PtBr\\SO_4\end{matrix}\right]_2 \begin{matrix}SO_4\\1aq\end{matrix}$$

15. Drinitritoreihe $\left[Pt\begin{matrix}A_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right] X_2$ (Cleve [1]) und Hadow [2])

16. Jodonitritoreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtJ\\NO_2\end{matrix}\right] X_2$ (Cleve [1]).

17. Carbonatonitratoreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtNO_3\\CO_3\end{matrix}\right] X$

z. B. $\left[\begin{matrix}A_4\\PtCO_3\\NO_3\end{matrix}\right]_2 Co_3$ — Cleve [1]).

Ausserdem kennt man einige vereinzelte Verbindungen verschiedener Reihen.

18. Monochlorphosphat — $\left[Pt\begin{matrix}A_4\\Cl\end{matrix}\right] Po_4$ (Cleve [1]), Räwsky [3]).

19. Monobromphosphat $\left[Pt\begin{matrix}A_4\\br\end{matrix}\right] Po_4$ (dieselben).

20. Nitratophosphat $\left[Pt\begin{matrix}A_3\\NO_3\end{matrix}\right] Po_4$ (Cleve [1]).

In allen diesen Verbindungen sind die negativen Reste äusserst fest an das Centralatom gebunden und lassen sich

[1]) 1. c. (Cleve).
[2]) 1. c. (Hadow).
[3]) 1. c. (Räwsky).

nur mit grosser Schwierigkeit gegen andere Radikale austauschen.

Zwischen den elektronegativen Atomen oder Atomgruppen, welche direkt mit dem Metallatom gebunden sind, also in I. Sphäre sich befinden, und denjenigen, die sich in indirekter Bindung, also in II. Sphäre befinden, macht sich ein wesentlicher Unterschied geltend: in den Salzen der Gros'schen Basis z. B. — $\left[Pt\begin{matrix}A_4\\Cl_2\end{matrix}\right]X_2$ —, werden die in I. Sphäre befindlichen Chloratome in der Kälte nicht gefällt. Infolge dieses Unterschiedes in den Funktionen der negativen Reste ist hier die Entstehung zahlreicher Isomerien ermöglicht; $\left[Pt\begin{matrix}A_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Br_2$ z. B. ist isomer mit $\left[Pt\begin{matrix}A_4\\Br_2\end{matrix}\right]Cl_2$.

An die Tetramminverbindungen des vierwertige Platins schliessen sich die analogen Verbindungen des Rutheniums an, von der allgemeinen Formel $\left[Ru\begin{matrix}A_4\\X_2\end{matrix}\right]X_2$. Es sind nur wenige Reihen dieser Formel bekannt, und zwar hat bis jetzt nur Joly [1]) einige derselben dargestellt und untersucht. Es sind dies die folgenden:

1. Nitrosohydroxylotetramminrutheniumreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\RuNO\\OH\end{matrix}\right]X_2$.

Die Gruppe *N*O ist äusserst fest an das Metallatom gebunden; sie kann weder durch Kali noch durch Salzsäure abgespaltet werden. Durch starkes Eindampfen mit konz. Säuren gelang es Joly [2]), die ebenfalls festsitzende Gruppe *O*H zu ersetzen. Er erhielt auf diese Weise:

2. Nitrosochloretetramminrutheniumreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtCl\\ON\end{matrix}\right]X_2$.

3. Nitrosobromotetramminrutheniumreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtBr\\ON\end{matrix}\right]X_2$.

[1]) C. rend. *108*. 1300—1313; *111*. 969 ff.

[2]) ibid.

4. Nitrosonitratotetramminrutheniumreihe $\left[\begin{matrix}A_4\\PtON\\NO_3\end{matrix}\right]X_2$.

Damit mag die Uebersicht der Tetramminverbindungen der vierwertigen Metalle geschlossen sein. Was die Tetramminverbindungen der dreiwertigen Metalle betrifft, so sind die des Kobalts am zahlreichsten vertreten. Wir werden sie zuletzt besprechen.

Erst Palmaer [1]) ist es gelungen, eine Dichlorotetramminreihe des dreiwertigen Iridiums darzustellen — $\left[Ir\begin{matrix}A_4\\Cl_2\end{matrix}\right]X$, — nachdem frühere diesbezügliche Versuche Skoblikoff's [2]) gescheitert waren. Derselbe glaubte nämlich, eine Dichlorotetramminiridiumreihe der Formel $\left[Ir\begin{matrix}A_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$, also vom vierwertigen Iridium abgeleitet, gefunden zu haben; wie Palmaer jedoch später bewies, kann vom Iridium nur eine Reihe der Formel $\left[Ir\begin{matrix}A_4\\Cl_2\end{matrix}\right]X$ — entstehen. Der schweren Darstellung des Ausgangsmaterials wegen hat Palmaer nur ein Chlorid und ein Sulfat der Dichlorotetramminiridiumreihe dargestellt und untersucht.

Vom dreiwertigen Rhodium sind keine eigentlichen Tetramminverbindungen wohl aber Tetrapyridinverbindungen bekannt. Jörgensen [3]) stellte die Dichlorotetrapyridinrhodiumreihe dar: $\left[Rh\begin{matrix}(C_5H_5N)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]X$.

Von den überaus zahlreichen Tetramminverbindungen des dreiwertigen Kobalts sind folgende Reihen bisher bekannt gewesen:

I. $\left[Co\begin{matrix}A_4\\Cl_2\end{matrix}\right]X$ [4]); II. $\left[Co\begin{matrix}A_4\\Co_3\end{matrix}\right]X$ [5]); III $\left[Co\begin{matrix}A_4\\C_2O_4\end{matrix}\right]X$ [6]);

[1]) Z. An. ch. *10.* 320; *13.* 211 ff.

[2]) Petersb. Akad. Bul. *11.* 25; J. pr. ch. 58. 31.

[3]) Jörgensen J, pr. ch. 27. 433 ff.

[4]) Gibbs und Genth: Researches of the Am. Kob. Bas. 1876. Washington. Rose: Unters. üb. Am. Kob. Verb. Heidelb. 1871; Vortmann B. *10.* 1456; A. Werner & Klein. Z. an. Ch. 14; 21.

[5]) Jörgensen. Z. an. ch. 2. 279.

[6]) idem. ibid. *11.* 434.

IV. $\left[Co^{A_4}_{(NO_2)_2}\right]^{1\cdot6}X$ [1]; V. $\left[Co^{A_4}_{(NO_2)_2}\right]^{1\cdot2}X$ [2]; VI. $\left[\begin{matrix}A_4\\CoCl\\NO_2\end{matrix}\right]X$ [3];

VII. $\left[Co^{en_2}_{Cl_2}\right]^{1\cdot6}X$ [4]; VIII. $\left[Co^{en_2}_{Cl_2}\right]^{1\cdot2}X$ [5]; IX. $\left[Co^{en_2}_{br_2}\right]^{1\cdot6}X$ [6];

X. $\left[Co^{en_2}_{C_2O_4}\right]X$ [7]; XI. $\left[\begin{matrix}A_4\\CoNO_2\\SCN\end{matrix}\right]X$ [8]; XII. $\left[\begin{matrix}A_4\\CoNO_2\\Br\end{matrix}\right]X$ [9];

XIII. $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\Cl\end{matrix}\right]X$ [10]; XIV. $\left[Co^{en_2}_{(NCS)_2}\right]^{1\cdot2}X$ [11]; XV. $\left[Co^{en_2}_{(SCN)_2}\right]^{1\cdot6}X$ [12].

Es kommen dazu die von mir untersuchten und im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Reihen:

$\left[Co^{en_2}_{Br_2}\right]^{1\cdot2}X$; $\left[\begin{matrix}en_2\\CoCl\\NO_2\end{matrix}\right]X$ — zwei isomere Reihen;

$\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]X$; eine Verbindung der Reihe: $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\NO_3\end{matrix}\right]X$.

Bei den Kobaltitetramminsalzen treten zahlreiche Isomeriefälle auf und zwar: 1. Coordinationsisomerien, z. B.

$\left[Co^{en_2}_{Cl_2}\right]NO_2$ isomer mit $\left[\begin{matrix}en_2\\CeNO_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl$ oder $\left[Co^{en_2}_{(NO_2)_2}\right]Cl$ isomer mit $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_2$ u. a. 2. Stereoisomerien — z. B.

$\left[Co^{A_4}_{(NO_2)_2}\right]^{1\cdot6}X$ isomer mit $\left[Co^{A_4}_{(NO_2)_2}\right]^{1\cdot2}X$: $\left[Co^{en_2}_{Cl_2}\right]^{1\cdot6}X$ mit

[1]) Gibbs. Proc. Amer. Acad. 1875. *10.* 1; *111*; Erdm. J. *97.* 412.
[2]) Jörgensen. Z. an. ch. *5.* 159.
[3]) idem. ibid. *5* 195.
[4]) idem. J. pr. Ch. 39. 15 ff.
[5]) idem. ibid *41.* 448 ff.
[6]) id. ibid. *41* 442.
[7]) A. Werner & Vilmos. Z. an. Ch. *21.* 145.
[8]) A. Werner & Klien. Z. an. ch. *22.* 111.
[9]) A. Werner & Klien ibid.
[10]) A. Werner & Bräunlich, ibid. S. 155.
[11]) idem. ibid.
[12]) idem. ibid.

$\left[Co^{en_2}_{Cl_2}\right]^{1\cdot2}X$ u. a. 3. Strukturisomerien, von denen bis jetzt ein Fall bekannt ist: $\left[Co^{en_2}_{(SCN)_2}\right]X$ und $\left[Co^{en_2}_{(NCS)_2}\right]X$.

Die ersten bekannten Tetramminverbindungen des dreiwertigen Kobalts waren die Praseosalze oder 1·6 - Dichlorotetramminkobaltisalze, nach neuerer Nomenclatur [1]). Dieselben wurden von Gibbs und Genth [2]) entdeckt. Rose [3]) und Vortmann [4]) untersuchten einige Salze; eingehend untersucht wurde aber diese Reihe erst in neuerer Zeit von A. Werner und Klein [5]).

Jörgensen war der erste, der den Versuch machte, Kobaltitetramminverbindungen mit Aethylendiammin statt des Ammoniaks darzustellen. Es zeigte sich, dass solche Verbindungen, im Gegensatz zu denen der Ammoniakreihe, unschwer darstellbar und ungemein stabil sind, da das Aethylendiamin dem Komplex eine gewisse Festigkeit und Beständigkeit verleiht. So erhielt Jörgensen eine der Ammoniakreihe entsprechende Dichlorodiaethylendiamminkobaltireihe [6]), ausserdem aber noch eine mit derselben isomere Reihe [7]). Die Verbindungen beider Reihen zeigen, bei gleicher chemischer Zusammensetzung, auffallende Aehnlichkeiten in ihrem ganzen Verhalten; sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Färbung: die der einen Reihe sind intensiv grün, weshalb Jörgensen sie als Praseoreihe bezeichnet, die der andern intensiv violett, woher der Name Violeoreihe stammt. Zuerst hat Jörgensen versucht [8]), diese Isomerieerscheinungen durch die Verschiedenheiten der Valenzen des dreiwertigen Kobalts zu erklären. Er nahm nach Blomstrand [9]) an, dass diejenigen

[1]) A. Werner. Z. an. ch. *14*. 21.
[2]) l. c.
[3]) l. c.
[4]) l. c.
[5]) Z. an. ch. *14*. 28.
[6]) J. p. C. 39. 16.
[7]) ib. 41. 448.
[8]) ib. 41. 430—436.
[9]) Chemie d. Jetztzeit. Hdb. 1869. S. 309.

Valenzen, woran die negativen Reste gebunden sind, von den übrigen verschieden sind. Für die Tetramminsalze stellte er die Formel auf:

$$Co\begin{cases} c\ Cl \\ a\ Cl \\ b\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3 \end{cases}$$

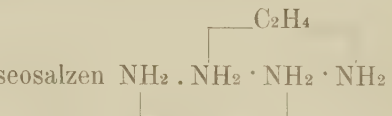
für die Diaethylendiaminsalze:

Praseoreihe $Co\begin{cases} c\ Cl \\ a\ Cl \\ b\ NH_2\diagup\!\!\diagdown C_2H_4 \diagdown\!\!\diagup NH_2 \cdot NH_2\diagup\!\!\diagdown C_2H_4 \diagdown\!\!\diagup NH_2Cl \end{cases}$

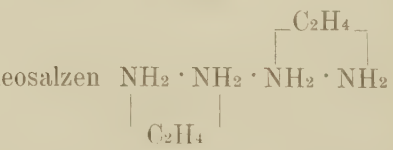
Violeoreihe $Co\begin{cases} c\ Cl \\ a\ NH_2\diagup\!\!\diagdown C_2H_4 \diagdown\!\!\diagup NH_2 \cdot NH_2\diagup\!\!\diagdown C_2H_4 \diagdown\!\!\diagup NH_2Cl \\ b\ Cl \end{cases}$

Später liess Jörgensen [1]) diese Hypothese fallen und versuchte die Isomerie der beiden Reihen dahin zu erklären, dass die divalente Aethylendiamingruppe ($NH_2 C_2 H_4 NH_2$) in den Verbindungen derselben auf zwei Weisen konstituiert gedacht werden muss, so, dass das eine Aethylendiaminmolekül mit dem Metall, das andere mit dem elektronegativen Rest verbunden ist, also:

bei den Praseosalzen



bei den Violeosalzen



Die neuesten Untersuchungen von A. Werner [2]) haben dagegen gezeigt, dass die Isomerie der Praseo- und Violeodiaethylendiaminkobaltisalze eine Stereoisomerie ist, und zwar müssen im bekannten Werner'schen System bei den Praseosalzen — die beiden Chloratome die Stellungen 1·6 trans —, in den Violeo — die Stellungen 1·2 — cis einnehmen.

[1]) Z. an. ch. *14*. 410 ff.

[2]) Z. an. ch. *3*. 267 ff; *8*, 182 ff.

Die Isomerie der Praseo- und Violeosalze ist also der erste Stereoisomerifall bei den Kobaltitetramminen.

Die Dibromopraseodiaethylendiammin reihe ist ebenfalls von Jörgensen [1]) gefunden und beschrieben worden. Sie ist ein Analogon der entsprechenden Dichlororeihe und muss daher ebenfalls die Configuration 1·6 - haben.

Von den Kobaltitetramminverbindungen mit zweiwertigem an das Metallatom gebundenen Säurerest ist die Carbonatotetramminreihe $\left[\mathrm{Co}^{\mathrm{A_4}}_{\mathrm{CO_3}}\right]\mathrm{X}$ von Vortmann [2]) gefunden, von Jörgensen [3]) genauer untersucht und beschrieben worden.

Die Oxalatotetramminreihe — $\left[\mathrm{Co}^{\mathrm{A_4}}_{\mathrm{C_2O_4}}\right]\mathrm{X}$ ist von Jörgensen [4]) entdeckt und charakterisiert worden; die derselben entsprechende Oxalatodiaethylendiamminkobaltireihe $\left[\mathrm{Co}^{\mathrm{en_2}}_{\mathrm{C_2O_4}}\right]\mathrm{X}$ ist kürzlich von A. Werner [5]) und Vilmos dargestellt und beschrieben worden.

Die zwei isomeren Dinitritotetramminkobaltireihen, die Flavo- und die Croceosalze, sind sehr wichtig für die Theorie der Konstitution der Kobaltammoniake. Die Croceosalze — der Formel $\left[\mathrm{Co}^{\mathrm{A_4}}_{(\mathrm{NO_2})_2}\right]\mathrm{X}$ sind 1875 von Gibbs [6]), die isomeren Flavosalze ebenfalls der Formel $\left[\mathrm{Co}^{\mathrm{A_4}}_{(\mathrm{NO_2})_2}\right]\mathrm{X}$ von Jörgensen [7]) aufgefunden und charakterisiert worden.

Jörgensen [8]) versuchte zuerst die Isomerie der beiden Reihen wiederum durch die Verschiedenheiten der Valenzen des Kobalts zu erklären, wobei er die Croceosalze zu der Violeo-, die Flavo- zu der Praseoreihe rechnete. Später

[1]) J. pr. ch. 41. 442 ff.
[2]) B. 1884. S. 2649.
[3]) Z. an. ch. 2 S. 279.
[4]) ibid. 11. 429.
[5]) ibid. 21. 146.
[6]) Proc. amer. Acad. 10. 1; 11. 1.
[7]) Z. an. ch. 5. S. 155 ff.
[8]) ibid. 7. 325.

jedoch verzichtete er [1]) auf diese Hypothese, und, sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Reihen gegenüber der Einwirkung von konz. HCl stützend, nahm er an, dass hier eine Strukturverschiedenheit der Nitritgruppen in beiden Reihen vorliege; dieselben wären in den Croceosalzen von der Konstitution $\begin{matrix}ONO\\NO_2,\end{matrix}$ in den Flavosalzen $\begin{matrix}ONO\\ONO.\end{matrix}$

A. Werner [2]) dagegen, auf Grund verschiedener von ihm ausgeführter Untersuchungen, sieht hier einen Stereoisomeriefall, der analog demjenigen der 1·2-und 1·6-Dichlorodiaethylendiamminreihen (Praseo und Violeo) ist. Die Croceosalze gehören zu der Praseoreihe, sind also 1·6-Dinitritotetramminsalze, die Flavosalze zu der Violeoreihe, müssen also als 1·2-Dinitritotetramminkobaltiverbindungen aufgefasst werden.

Während bei der Einwirkung von konz. HCl die 1·2 Dinitritotetramminsalze beide Nitritgruppen abgeben, wird bei den 1·6 — Dinitritotetramminsalzen nur eine derselben durch Chlor ersetzt. Es wird dann die Chloronitritotetramminkobaltireihe erhalten, die Jörgensen [3]) eingehend untersucht hat. Dieselbe war die erste bekannte Kobaltitetramminreihe mit zwei verschiedenen, an das Metallatom gebundenen negativen Resten.

Neben der Stereoisomerie der Dichlorodiaethylendiaminkobaltiverbindungen einerseits und der Dinitritotetramminkobaltisalze andrerseits ist in neuester Zeit auch ein sehr interessanter Strukturisomeriefall bei Aethylendiaminkobaltiaken bekannt geworden. Derselbe wurde von A. Werner [4]) und Bräunlich bei den Dirhodanatodiaethylendiaminkobaltiverbindungen beobachtet. Es ergeben sich zwei isomere Reihen — $\left[Co^{en_2}_{(SCN)_2}\right]^{1\cdot6}X$ und $\left[Co^{en_2}_{(NCS)_2}\right]^{1\cdot2}X$, deren Isomerie einerseits zu der Isomerie der Praseo- und Violeosalze in

[1]) Z. an. ch. 19. 145.
[2]) Z. an. ch. 3 298; 8. 172 ff.
[3]) Z. an ch. 5. S. 195.
[4]) Z. an. ch. 22. 154.

Beziehung steht, andrerseits aber auch auf einer Verschiedenheit der Bindung der Rhodangruppen an das Kobalt beruht. Die eine, die 1·2-Dirhodanatodiaethylendiaminkobaltireihe hat ihre beiden Rhodanreste mittels Stickstoff, die andere, die 1·6-Dirhodanatoreihe — mittels Schwefel an das Centralatom gebunden.

Die Dirhotanatodiaethylendiaminsalze sind die ersten structuriosomeren Verbindungen, deren Isomerie durch verschiedenartige Bindung der negativen Radikale an das Metallatom bedingt wird, und haben ausserdem noch deswegen eine grosse Bedeutung, weil es durch Abbau einer von den beiden isomeren Reihen gelungen ist, den Beweis zu erbringen, dass die Ammoniakmoleküle dieselbe Stelle im Complexe einnehmen wie die negativen Säurereste, und man von einer direkten Substitution der Säurereste durch Ammoniakgruppen sprechen kann.

Die zuletzt besprochene Bindungsart des Rhodanrestes an das Metallatom — mittels seinem Schwefel ist die bevorzugte bei den Tetramminkobaltiaken, so z. B. in den Reihen $\left[\begin{matrix}Cl\\CoSCN\\en_2\end{matrix}\right]X$ [1]; $\left[\begin{matrix}A_4\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]X$ [2]. Letztere Reihe ist von A. Werner und Klien dargestellt und untersucht worden. Eine Verbindung der Nitritobromotetramminreihe — das Bromid — $\left[\begin{matrix}A_4\\CoNO_2\\Br_2\end{matrix}\right]Br$ [3] ist ebenfalls von A. Werner und Klien dargestellt und untersucht worden.

Damit wäre die Uebersicht der bis jetzt bekannten Kobaltitetramminverbindungen geschlossen, und ich gehe jetzt zur Besprechung der im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen, von mir dargestellten Verbindungen über.

[1] A. Werner & Bräunlich. Z. a. ch. 22 S. 155.
[2] ibid. 22. S. 111.
[3] A. Werner und Klien. Z. a. Ch. 22. S. 111.

Theoretischer Teil.

Wie schon früher erwähnt, ist die Stereoisomerie der Kobaltitetramminverbindungen bei den Dichlorodiaethylendiaminverbindungen[1]) zuerst beobachtet worden. Die Dibromodiaethylendiaminsalze dagegen waren nur in einer Modifikation bekannt. Ich versuchte deshalb die der schon von Jörgensen beschriebenen[2]) 1 · 6-Dibromodiaethylendiaminkobaltireihe isomere 1·2 Dibromoreihe darzustellen.

Der Versuch wurde analog der Darstellung der 1.2-Dichlorodiaethylendiaminkobaltireihe[3]) ausgeführt, doch bin ich dabei auf Schwierigkeiten gestossen. Während 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid schon bei längerm Stehen der wässerigen Lösung zum Teil in 1·2-Salz übergeht, und beim Eindampfen derselben bis zur Trockne fast reines 1 · 2-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid entsteht, geschieht dies beim Dibromodiaethylendiaminbromid nicht. Ich erhielt in diesem Falle immer wieder grünes 1·6-Dibromodiaethylendiaminbromid mit ganz geringer Beimischung von violettem 1·2-Salz. Erst nachdem ich die stark konzentrierte Lösung des 1·6-Dibromobromids im Vacuumexsiccator abdunsten liess, erhielt ich krystallinisches 1·2-Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid.

Dasselbe unterscheidet sich durch seine fast ganz schwarze Färbung von dem entsprechenden 1·2-Dichlorochlorid, das eine intensiv violette Farbe hat, ausserdem aber auch durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser (1·250). Die

[1]) J. pr. ch. *39*. 15; *41*. 448.
[2]) J. pr. ch. ib. *41*. 442.
[3]) J. pr. ch. ib. *41* 448.

wässerige Lösung dissoziert auch viel schneller, indem vermutlich ein Bromoaquosalz entsteht, analog der Bildung von Chloroaquotetramminsalz aus der wässerigen Lösung von Dichlorotetramminkobaltichlorid[1]). Es ist mir deshalb auch nicht gelungen, andere Verbindungen dieser Reihe als das Bromid auf direkte Weise darzustellen. Bezüglich der Darstellung von 1·6-Dibromodiaethylendiaminkobaltichlorid habe ich folgende Erfahrungen gemacht:

Die Versuche, dasselbe aus Kobaltibromid und Aethylendiamin auf dieselbe Weise zu erhalten, wie 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid aus Kobaltchlorid und Aethylendiammin von Jörgensen[2]) dargestellt wurde, scheiterten, da der kleinste Ueberschuss von konzentrierter HBr die Lösung zersetzte: es bildete sich bromwasserstoffsaures Aethylendiamin. Bekanntlich wird bei der Darstellung von 1·6-Dichlorodiaethylendiaminchlorid ein Ueberschuss von konzentrierter HCl empfohlen. Ausserdem konnte das Gemenge von Kobaltibromid und Aethylendiamin erst nach 20—25 Stunden Luftdurchleitens oxydiert werden, während beim 1·6-Dichlorochlorid 4—6 Stunden zur Oxydation genügten. Aus dem Gesagten ist zu ersehen, wie sehr die Dibromodiaethylendiaminkobaltiverbindungen im Vergleich mit den entsprechenden Dichloroverbindungen unbeständig sind.

Ich erhielt eine bessere Ausbeute an 1·6-Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid, indem ich das gut oxydierte Gemenge von Kobaltibromid und Aethylendiamin zuerst bis zur Trockne eindampfte und die so erhaltene intermediäre Oxyverbindung vorsichtig mit konzentrierter HBr eindampfte. Auf diese Weise vermied ich die Bildung von Zersetzungsprodukten.

Beim Arbeiten nach Jörgensen's[3]) Methode der Darstellung von $1\cdot 6\left[Co\begin{matrix}en_2\\Br_2\end{matrix}\right]Br$ genügte ebenfalls der kleinste Ueberschuss von konzentrierter HBr, um die Lösung zu zer-

[1]) A. Werner. Z. an. ch. *14*. S. 31.
[2]) J. pr. ch. 39. 16.
[3]) J. pr. ch. 41. 442.

setzen, weshalb die Ausbeuten oft hinter den bei der oben beschriebenen Methode erhaltenen zurückblieben.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine neutrale Lösung von 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid werden verschiedene Resultate erhalten. Das eine der am Metallatom haftenden Chloratome ist in den genannten Verbindungen labiler als das andere, sodass, wenn man auf eine neutrale Lösung derselben Natriumnitrit in der Kälte einwirken lässt, nur das eine Chloratom, das labilere, ersetzt wird. Führt man aber die Reaktion in der Wärme aus, so wird auch das andere Chloratom verdrängt, und man erhält zwei isomere Dinitritosalze, die in ihrem Verhalten gegenüber Salzsäure den Croceo- und Flavosalzen der Ammoniakreihe sehr ähnlich sind. Das eine, in Hauptmenge entstehende, welches dem Flavotetramminchlorid entspricht, bildet dunkelbraune, bisweilen grosse, glänzende Tafeln, das andere, dem Croceotetramminchlorid entsprechende, grosse verwitternde, zusammengewachsene Krystalle gelber Farbe, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Daneben entstehen auch andere, nicht näher untersuchte Verbindungen, die sowohl zu der einen wie zu der andern Reihe gehören, wie durch ihr Verhalten gegenüber Salzsäure bewiesen wird.

Lässt man Natriumnitrit auf eine angesäuerte Lösung von 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid in der Kälte einwirken, so wird der Complex selbst nicht angegriffen und es entsteht 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltinitrit $\left[Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right]NO_2$. Dasselbe besitzt die merkwürdige Eigenschaft sich schon an der feuchten Luft in Chloronitritodiaethylendiaminchlorid umzulagern: die grüne Farbe wird allmählig rötlicher, bis sie nach einigem Liegen der Substanz gänzlich in Rot umschlägt. Erwärmt man es mit wenig Wasser, so geht die Umlagerung rasch von statten.

Diese Erscheinung gibt uns einen neuen Beweis von der grossen Labilität des einen Chloratoms im 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid.

Wie schon erwähnt wurde, bildet sich bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine neutrale, kalte Lösung 1·6-Dichlorochlorids ebenfalls Chloronitritochlorid. Wir haben in diesem Falle eine sehr schöne Reaktion vor uns, die sehr leicht vor sich geht. Beim Verreiben der Lösung mit einer Stange Natriumnitrits erstarrt sie sehr bald zu einer dunkelroten Masse, die nach dem Absaugen das Chloronitritochlorid auf dem Filter zurücklässt. Dasselbe ist hellrot, krystallisiert in dünnen, langen, roten Nadeln. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure gibt es seine Nitritgruppe ab, indem es in 1·6-Dichlorochlorid übergeht, was zu der Annahme berechtigt, dass die Nitritgruppe die Konstitution ONO hat. Ich habe verschiedene Salze dieser Reihe dargestellt: das Bromid, das Jodid, das Nitrat, das Sulfat, das Rhodanid, das Nitrit. Alle diese Verbindungen sind hellrot, fein krystallinisch; das Nitrat lässt sich leicht umkrystallisieren; das Sulfat ist sauer, d. h. von der Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]HSO_4$ und konnte nicht umkrystallisiert werden. Das Chloronitritochlorid ist ein Coordinationsisomeres mit dem 1·6-Dichloronitrit, ebenso das Chloronitritonitrit mit dem Dinitritochlorid.

Lässt man Chloronitritonitrat aus eingedampfter konzentrierter, mit 2—3 Tropfen HNO_3 angesäuerter Lösung auskrystallisieren, so erhält man dunkelbraune Krystalle einer Verbindung, die ebenfalls die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoCl\\NO_2\end{matrix}\right]NO_3$ besitzt, sich aber von dem roten Chloronitritonitrat nicht allein in der Farbe, sondern auch in seinem Verhalten gegenüber der Einwirkung von Silbernitrit unterscheidet. Während das rote Nitrat dabei ausschliesslich Dinitritoflavosalz gibt, bildet sich bei dem braunen Nitrat Dinitrito-Croceosalz, mit ganz wenig Flavosalz in einzelnen Fällen. Es ist zu vermuten, dass diese Isomericerscheinung in Beziehung zu der Isomerie der Dichlorodiaethylendiaminpraseo- und Violeosalze steht.

Es ist mir nicht gelungen, das Chlorid der braunen Chloronitritoreihe aus dem Nitrat zu erhalten. Ich machte

zuletzt den Versuch, das rote Chlorochlorid durch mehrmaliges Eindampfen in sein Isomeres überzuführen: ich erhielt dunkelrote, fast braune Kryställchen; ob sie aber zur braunen Reihe gehören, ist fraglich; es wurde nur ein Versuch mit Silbernitrit gemacht, wobei die erhaltenen Krystalle des Dinitritokörpers sehr klein waren; sie konnten sowohl als Flavo-, als auch als Croceosalze betrachtet werden, sodass dieser einzige Versuch nicht als massgebend gelten kann.

Der Eintritt der Nitritgruppe in den Complex übt einen dahin gehenden Einfluss auf das andere, noch am Kobalt haftende Chloratom aus, dass die Bindung desselben lockerer wird und es selbst dazu neigt, seine Stellung mit einem andern Radikale auszutauschen. So geschieht es beim Chloronitritodiaethylendiamminkobaltinitrit, welches beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung eine Umlagerung erleidet: dasselbe tritt auch beim Chloronitritorhodanid ein: beim Erwärmen lagert es sich in Rhodanatonitritodiaethylendiaminchlorid um. Diese Umlagerung erfolgt derart, dass schon beim Fällen einer Lösung von Chloronitritochlorid mit Rhodankalium, nach Ausfallen des Chloronitritorhodanids, in der zurückgebliebenen Lauge das leichter lösliche Rhodanatonitritochlorid sich schon gebildet hat und durch Eindampfen abgeschieden werden kann. In der so erhaltenen Rhodanatonitritodiaethylendiaminkobaltireihe ist der Rhodanrest mittels seinem Schwefel an das Kobaltatom gebunden, wie die Versuche der Oxydation mit Chlor es zeigten; ich erhielt aus der mit Chlor gesättigten eingedampften Lösung des Rhodanatonitritochlorids entweder Kobaltchlorid oder 1·6-Dichlorodiaethylendiamminkobaltichlorid.

Es sind keine Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht worden, die eventuell Aufschluss über eine langsame Dissoziation des Rhodanrestes in wässeriger Lösung gegeben hätten. Derselbe ist aber sehr fest an das Kobaltatom gebunden, und nur bei dem Chlorid der Reihe konnte ich bemerken, dass längeres Eindampfen der Lösung dieselbe zersetzte. Aus diesem Grunde gelingt auch nicht immer die Umlagerung des Chloronitrito-

rhodanids in Rhodanatonitritochlorid: bei längerem Eindampfen erhält man neben dem Chlorid auch harzige Zersetzungsprodukte.

Beim Eindampfen einer Lösung von Rhodanatonitritochlorid konnte 1·6-Dichlorochlorid nicht zurückerhalten werden. Ich bekam stets ein harziges Produkt, das teilweise sehr leicht in Wasser sich löste und wahrscheinlich Zersetzungsprodukte enthielt.

Die Verbindungen der Reihe stellen gut krystallisierende beständige Körper dar. Es sind folgende Salze dargestellt worden: das Chlorid, das Bromid, das Jodid, das Nitrat und das Rhodanid. Das Chlorid krystallisiert mit 2 Molekülen H_2O, die es schon im Exsiccator allmählig verliert. An der Luft jedoch zieht das entwässerte Produkt wiederum 2 Moleküle H_2O an. Es ist nicht gelungen, das Sulfat zu erhalten.

Die Reihe bietet viel Analogie mit der entsprechenden Ammoniakreihe [1]). Das Chlorid wird hier ebenso wie dort aus der wässerigen Lösung in Form glänzender gelber Blättchen mittels konzentrierter HCl ausgefällt und gibt ebenso beim Umkrystallisieren aus neutraler Lösung lange, dunkelgelbe Nadeln. Das Sulfat der Tetramminreihe ist ebenfalls nicht dargestellt worden. Auch in der Krystallform haben die Verbindungen beider sich gegenseitig entsprechenden Reihen viel Gemeinschaftliches.

Es gelang mir nicht, wie ich zuerst versucht hatte, die Rhodanatonitritoreihe auf dieselbe Weise darzustellen, wie die entsprechende Ammoniakreihe erhalten wurde, d. h. durch Kochen einer Lösung von Chloronitritodiaethylendiaminchlorid mit Rhodankalium. Ich erhielt stets Dirhodanatodiaethylendiaminverbindungen, was von der lockern Bindung der Nitritgruppe zeugt, die so leicht durch den Rhodanrest verdrängt wird.

Es wäre noch das Nitritonitratodiaethylendiaminkobaltinitrat zu erwähnen, welches durch Kochen einer Lösung von

[1]) A. Werner & Klien. Z. an. ch. 22. S. 111.

Chloronitritochlorid mit Silbernitrat erhalten wurde, also die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\NO_3\end{matrix}\right]NO_3$ besitzt. Andere Salze dieser Reihe sind nicht dargestellt worden, weshalb diese durch die eine Verbindung nicht als charakterisiert gelten kann.

Experimenteller Teil.

1 · 2 - Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid $1 \cdot 2 \left[Co \begin{matrix} en_2 \\ Br_2 \end{matrix} \right] Br$

aus

1 · 6 - Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid $1.6 \left[Co \begin{matrix} en_2 \\ Br_2 \end{matrix} \right] Br$

Zur Darstellung des 1 · 2 - Dibromodiaethylendiaminkobaltibromids wurde von dem bereits von Jörgensen [1]) dargestellten 1 · 6 - Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid ausgegangen. Derselbe stellte es dar, indem er 1 · 6 - Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid mit 3 Molekülen feuchten Silberoxyds verrieb und die vom Chlorsilber filtrierte Rosesalzlösung unter Zusatz der erforderlichen Menge konz. HBr bis zur Trockne eindampfte. Da aber der geringste Ueberschuss von HBr eine Zersetzung der Lösung herbeiführte, versuchte ich das 1 · 6 - Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid analog der Darstellung des 1 · 6 - Dichlorodiaethylendiaminkobaltibromids [2]) zu erhalten, indem ich von Kobaltibromid und Aethylendiamin ausging.

Eine Lösung von 45 gr. Kobaltibromid in 150 cc. Wasser wurde mit 10 gr. Aethylendiaminmonohydrat versetzt und das Gemisch mittels Durchleiten von Luft oxydiert, wozu 20—25 Stunden Zeit erforderlich waren. Die anfangs trübe werdende Lösung klärte sich bald zu einer dunkelbraunen, schliesslich dunkelvioletten Flüssigkeit. Nach Beendigung der Oxydation wurde die Lösung mit konz. HBr auf dem Wasserbade eingedampft, wobei zu beachten ist, dass der kleinste Ueberschuss der Säure eine Zersetzung herbeiführte.

[1]) Journ. pr. Ch. 41. S 442 ff.

[2]) ibid. 39. S. 16.

in welchem Falle dann bromwasserstoffsaures Aethylendiamin erhalten wurde. Es durfte nur soviel HBr zugesetzt werden, als zur Herbeiführung einer sauren Reaktion erforderlich war; aber auch in diesem Falle erhielt ich oft infolge Zersetzung schlechte Ausbeuten des gewünschten Produktes. Bessere Ausbeuten wurden erhalten, als ich das Oxydationsprodukt zur Trockne eindampfte, die erhaltene bräunliche Masse fein zerrieb, mit wenig konz. HBr benetzte und abermals zur Trockne eindampfte, welche Operation mehrere Male wiederholt wurde, bis ein Produkt mit einheitlicher grüner Farbe zurückblieb.

Das so erhaltene bromwasserstoffsaure 1·6-Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid wurde mit wenig Wasser versetzt, wodurch die Säure abgespalten und das nebenbei in geringer Menge manchmal entstehende bromwasserstoffsaure Aethylendiamin gelöst wurde. Das schwer in kaltem Wasser lösliche 1·6 Dibromobromid wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Aus 5 gr. Aethylendiamin erhielt ich nach dieser Darstellungsweise 8·9 gr. 1·6-Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid. Zur Darstellung von 1·2-Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid wurden 5 gr. säurefreien 1·6-Dibromobromids in einer Schale mit wenig Wasser versetzt und auf dem Wasserbade einige Male eingedampft. Die Lösung nahm zuerst eine dunkelrote und dann dunkelviolette Farbe an. Beim Eindampfen zur Trockne wurde stets wieder grünes Dibromobromid erhalten; wird aber die Lösung nur bis zur Syrupdicke eingedunstet, so scheidet sie nach 6—8-maliger Wiederholung dieser Operation, beim Stehen im Vacuum-Exsiccator schwarzaussehende, aus Blättchenaggregaten bestehende Krystalle ab, welche beim Zerreiben ein dunkelviolettes Pulver geben. Die Analyse dieses Körpers ergab Werte für die Formel $\left[Co^{en_2}_{Br_2}\right]Br$.

Der so erhaltene Körper kann von den stets beigemengten Spuren unveränderten grünen Dibromodiaethylendiaminbromids durch Waschen mit Wasser befreit werden. Die

Krystalle werden dann abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsicator getrocknet. Die Mutterlaugen werden weiter in derselben Weise verarbeitet, sodass man zu einer quantitativen Ausbeute gelangen kann.

Das so erhaltene 1·2-Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid löst sich in 250 Teilen kalten Wassers mit grauer Farbe, die aber nach einiger Zeit rasch in Rosa umschlägt, was durch eine Zersetzung der Substanz in wässriger Lösung erklärt werden kann. In heissem Wasser löst sich der Körper mit grauer Farbe leicht auf, unter sofortigem Farbenumschlag ins Dunkelviolette. Sowohl beim Behandeln der trockenen Substanz mit konz. HBr, als beim Eindampfen der Lösung mit dieser Säure geht das 1·2-Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid wieder in die grüne Modifikation — 1·6-Dibromodiaethylendiaminkobaltibromid — über.

Die Darstellung anderer Derivate der 1·2-Dibromodiaethylendiaminkobaltireihe mittels Fällung der Lösung des Bromids mit Reagentien ist infolge der Zersetzlichkeit der Substanz in wässeriger Lösung nicht gelungen.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

Kobaltbestimmungen:

0,1309 gr Subst. gaben 0,0483 gr $CoSO_4$ = gef. 14,06 % Co
0,1015 „ „ „ 0,0375 „ „ = „ 14,06 % „

Stickstoffbestimmungen:

0,1677 gr Subst. gaben b. 720 mm red. Dr. und 15° C = 20,8 ccN = gef. 13,73 % N.
0,1733 gr Subst. gaben b. 720 mm red. Dr. und 15,5° C = 21,4 ccN = gef, 13,64 % N.

Brombestimmung:

0,1376 gr Subst. gaben 0,1846 gr AgBr = gef. 57,01 % Br.

Verbrennung:

0,1653 gr Subst. gaben 0,0707 gr Co_2 und 0,0531 gr H_2O = gef. 11,66 % C und 3,56 % H.

Gefunden	Berechnet für $\left[Co\begin{smallmatrix}en_2\\Br_2\end{smallmatrix}\right]Br$
Co = 14,06; 14,06 %	14,08 %
N = 13,64; 13,73 %	13,34 %
Br = 57,01 %	57,28 %
C = 11,66 %	11,45 %
H = 3,56 %	3,82 %

Einwirkung von Natriumnitrit auf 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid.

Als Ausgangsprodukt wurde vollkommen säurefreies 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid verwendet, welches im Wesentlichen nach den Angaben von Jörgensen [1]) dargestellt wurde, mit einigen dahingehenden Abänderungen jedoch, dass anstatt Aethylendiaminmonohydrat die käufliche, um mehr als die Hälfte billigere 10 %-ige Aethylendiaminlösung, ferner ein grösserer Ueberschuss an Kobaltchlorid und Salzsäure angewendet wurden. Durch diese Abänderungen wurden bedeutend grössere Ausbeuten erzielt.

Auf diese Weise bereitetes, vollkommen entsäuertes 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid wurde mit wenig Wasser überschichtet und das Ganze mit etwas mehr als 3 Molekülen festen Natriumnitrits versetzt. Bei der Berührung des neutralen 1·6-Dichlorochlorids mit Natriumnitrit entsteht eine carminrote Färbung, die beim Erwarmen verschwindet. Unter Zufügung von Wasser und Erwärmung wurde die Masse aufgelöst und eingedunstet. Beim fraktionierten Krystallisieren fielen zuerst in grösserer Menge braune, grosse, glänzende Tafeln monoklinen Systems aus, die zuweilen verwachsen waren. Sie wurden aus wässeriger, mit 2–3 Tropfen HCl angesäuerter Lösung umkrystallisiert und analysiert. Die Analyse ergab die Formel $\left[Co\begin{smallmatrix}en_2\\(NO_2)_2\end{smallmatrix}\right]Cl$. Mit konz. HCl behandelt gehen sie, ähnlich den Flavosalzen

[1]) Journ. f. pr. ch. B. 39. S.

der Tetramminreihe, in der Kälte nach einigem Stehen, in der Wärme sofort, in 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid über, geben also ihre beiden Nitritgruppen ab.

Die Analysen dieser Körper ergaben:

Kobaltbestimmungen:

0,1032 gr Subst. gaben 0,0518 gr $CoSO_4$ = gef. 19,10 % Co
0,1102 „ „ „ 0,0555 „ „ = „ 19,17 % „

Stickstoffbestimmung:

0,1463 gr Subst. gaben bei 722 mm red. Dr. und 15° C = 36,5 ccN = gef. 27,69 % N.

Chlorbestimmung:

0,1304 Substanz gaben 0, 0596 AgCl = gef. 11,31 % Cl.

Gefunden	Berechnet für $\left[Co\overset{en_2}{(NO_2)_2}\right]Cl$
Co = 19,10 %; 19,17 %	19,24 %
N = 27,69 %	27,41 %
Cl = 11,31 %	11,58 %

Aus 20 gr Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid wurden 12,2 gr dieses Produktes erhalten.

Aus den weitern Fraktionen wurden in geringerer Menge hellgelbe, glänzende Krystalle erhalten. Beim Umkrystallisieren derselben aus mit HCl angesäuerter wässeriger Lösung wurden grosse, bisweilen 2 cm lange Krystalle erhalten, die entweder aus dicken Tafeln bestanden oder zu Zwillingen verwachsen waren. An der Luft und im Exsiccator verwittern sie sehr bald. Sie unterscheiden sich von den oben beschriebenen erstens durch ihre Farbe, zweitens durch die Eigenschaft, beim Behandeln mit konz. HCl eine rote Färbung zu geben. Es wird also hier nur eine Nitritgruppe durch Chlor verdrängt, und in diesem Verhalten erinnern sie an die Croceosalze der Tetramminreihe.

Die Analysen dieses Körpers ergaben:

Wasserbestimmungen:

0, 3804 gr Substanz verloren nach 10-stündigem Erwärmen im Trockenschrank und 12-stündigem Stehen im Exsiccator = 0,0398 gr H_2O = gef. 10,44 % H_2O.

0,2142 gr Substanz verloren nach 8-stündigem Erwärmen im Trockenschrank und 12-stündigem Stehen im Exsiccator = 0,0221 gr H_2O = gef. 10,31 % H_2O.

N.-Bestimmung:

0,1112 gr entwäss. Substanz gaben bei 720 mm red. Dr. und 11° C 27,4 ccN = gef. 27,76 % N.

Kobaltbestimmungen:

0,1312 gr entwäss. Substanz gaben 0,0661 gr $CoSO_4$ = gef. 19,18 % Co

0,1131 gr entwäss. Substanz gaben 0,0565 gr $CoSO_4$ gef. 19,01 % Co

Chlorbestimmung:

0,1102 gr entwäss. Substanz gaben 0,0503 gr AgCl gef. 11,29 %

Gefunden	Berechnet für $\left[Co^{en_2}_{(NO_2)_2}\right]Cl + 2$ aq.
H_2O = 10,44 %; 10,31 %	10,54 %

entwäss. Substanz:	Berechnet für $\left[Co^{en_2}_{(NO_2)_2}\right]Cl$
Co = 19,18 %; 19,01 %	19,24 %
N = 27,72 %	27,41 %
Cl = 11,29 %	11,58 %

Aus 20 gr 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid wurden 3,4 gr dieses Körpers erhalten.

Ausser diesen beiden Hauptprodukten wurden noch andere Körper erhalten, die beim Behandeln mit konz. HCl entweder eine grüne oder eine rote Färbung gaben, wodurch sie zu der ersten, resp. der zweiten Verbindungsreihe gezählt

werden konnten. Es wurde ausserdem eine sehr unbedeutende Quantität kleiner, hellgelber, würfelartiger Krystalle erhalten. Dieselben enthielten kein Chlor und gaben mit HCl eine rote Färbung.

Folgende Werte wurden bei der Analyse derselben erhalten:

0,0422 gr Subst. gaben 0,0205 gr $CoSO_4$ = gef. 18,48 % Co
0,0968 gr Substanz gaben bei 700 mm red. Dr. und 12° C 26,3 ccN = gef. 29,6 % N.
0,0772 gr Substanz gaben bei 700 mm red. Dr. und 11° C 21,5 ccN = gef. 30,4 % N.

Gefunden	Berechnet für $\left[Co\overset{en_2}{(NO_2)_2}\right]NO_2$
Co = 18,48 %	18,6 %
N = 29,6 ; 30,4 %	31,26 %

Verhältnis: Co = 1; N = 6,9, vermutlich also die angeführte Formel; die geringe Quantität des vorhandenen Körpers aber erlaubte nicht, ihn eingehender zu analysieren.

Chloronitritodiaethylendiaminkobaltireihe.

Bei den ersten Versuchen der Darstellung von Chloronitritodiaethylendiaminchlorid wurde von 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltinitrit ausgegangen. Dasselbe wurde auf folgende Weise dargestellt: 10 gr säurefreien 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorids wurden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, sodass ein ungelöster Rückstand zurückblieb, die filtrierte Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und mit etwas mehr als einem Molekül festen Natriumnitrits versetzt. Beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe fiel sehr bald ein krystallinischer grüner Niederschlag des 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltinitrits aus. Derselbe vermehrt sich beim Stehen, muss aber sofort abgesaugt werden, da durch Zersetzung des Natriumnitrits sich nebenbei 1·6-Dichloronitrat bildet, welches allmählich ausfällt und sich mit dem Nitrit vermengt. Der abgesaugte,

mit Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag wurde auf der Tonplatte getrocknet.

Schon beim Waschen mit Alkohol und beim Liegen an der feuchten Luft nahm die grüne Farbe des so erhaltenen Körpers ein roten Anflug an. Bei längerm Liegen an der Luft lagert sich die Substanz vollständig um, indem die Farbe gänzlich rot wird. Bei den ersten Versuchen wurde eine bestimmte Quantität des 1·6-Dichloronitrits in heissem Wasser gelöst, einige Minuten auf der Flamme gekocht und sodann auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Die zuerst grünlich-graue Farbe der Lösung schlug beim Erwärmen in eine violette, sodann in eine dunkelrote um. Nach dem Eindampfen blieb in der Schale ein dunkelrotes Produkt zurück. Dasselbe wurde wieder gelöst und die Lösung wiederum eingedampft, bis eine konzentrierte, dunkle Lösung zurückblieb, aus der nach längerm Stehen im Vacuum-Exsiccator unregelmässige, dunkelrote Krystalle ausfielen. Es zeigte sich bei den spätern Versuchen jedoch, dass es genügte, das 1·6-Dichlorodiaethylendiaminnitrit mit einigen Tropfen Wasser zu benetzen und auf dem Wasserbade einzudampfen.

Die Umlagerung vollzog sich im Laufe einiger Minuten, indem die grüne Farbe rasch rot wurde.

Noch glatter ging die Reaktion vor sich, wenn anstatt Wasser gewöhnlicher (also wasserhaltiger) Alkohol verwendet wurde. Nach dem Eindampfen blieb ebenfalls ein rotes Produkt zurück.

Der so erhaltene Körper war, wie die Analysen zeigten, nicht immer rein. Wahrscheinlich waren Spuren von 1·6-Dichloronitrat beigemengt, welches sich bei der Darstellung des 1·6-Dichloronitrits bildet, wie schon oben erwähnt wurde.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

Kobaltbestimmungen:

0,1216 gr Subst. gaben 0,0620 gr $CoSO_4$ = gef. 19,4 % Co
0,1307 „ „ „ 0,0673 „ „ = „ 19,6 % „
0,1110 „ „ „ 0,0577 „ „ = „ 19,73 % „

N.-Bestimmungen:

0,1344 gr Substanz gaben bei 720 mm red, Dr. und 11° C
28,1 ccN = gef. 23,56 % N.
0,1329 gr Substanz gaben bei 723 mm red. Dr. und 13° C
28,2 ccN = gef. 23,79 % N.
0,1243 gr Substanz gaben bei 723 mm red. Dr. und 11° C
26,1 ccN = gef. 23,76 % N.

Chlorbestimmungen:

0,1220 gr Subst. gaben 0,1164 gr AgCl = gef. 23,61 % Cl.
0,1174 „ „ „ 0,1125 „ „ = „ 23,69 % „

	Gefunden			Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\Co\,Cl\\NO_2\end{matrix}\right]Cl$.
Co.	19,4 %	19,6 %	19,73 %	19,92 %
N.	23,56 %	23,79 %	23,76 %	23,65 %
Cl.	23,61 %	23,69 %		23,95 %

Eine viel einfachere und vorteilhaftere Darstellungsweise von $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNo_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl$ bestand im Folgendem:

Vollkommen säurefreies 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, sodass ein ungelöster Rückstand zurückbleibt. Die abfiltrierte Lösung wird in eine flache Porzellanschale gebracht und mit einer Stange Natriumnitrits rasch verrieben. Die grüne Lösung nimmt zuerst eine graue, sodann allmählig eine dunkelbraune Farbe an, worauf bei fortdauerndem Reiben mit der Natriumnitritstange ein Niederschlag sich zu bilden beginnt. Derselbe mehrt sich sehr rasch, und nach einigen Sekunden erstarrt die Lösung zu einer dunkelroten bis braunen Masse. Dieselbe wird sofort abgesaugt, und auf dem Filter bleibt ein kompakter, hellroter, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag zurück, während die Mutterlauge dunkelbraun ist.

Bei Anwendung dieser Darstellungsmethode ist Folgendes zu beachten:

1. Das angewandte 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid muss vollkommen neutral sein. Am sichersten überzeugt man sich davon, indem man einige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase mit Natriumnitrit in Berührung bringt. Erhält man eine rote Färbung, so ist das 1·6-Dichlorochlorid neutral; entsteht ein grüner Niederschlag von 1·6-Dichloronitrit, so muss das Ausgangsmaterial durch Waschen mit Alkohol und Aether und Erhitzen im Trockenschranke noch weiter entsäuert werden.

2. Die Operation des Verreibens der Lösung mit Natriumnitrit muss unterbrochen werden, sobald der Niederschlag sich eben bildet; das Erstarren der Lösung tritt dann gewöhnlich nach einigem Schütteln der Schale ein. Wird die Lösung zu lange mit Natriumnitrit behandelt, so bildet sich nebenbei Chloronitritodiaethylendiaminkobaltinitrit.

3. Die Lösung des 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorids muss eine möglichst konzentrierte sein, wenn eine gute Ausbeute erzielt werden soll.

Aus 40 gr Ausgangsmaterial wurden auf diese Weise zirka 14 gr Chloronitritodiaethylendiaminkobaltichlorids erhalten. Die braune Mutterlauge gibt beim Eindampfen mit konz. HCl wieder 1·6-Dichlorochlorid zurück, aus dem wiederum Chloronitritochlorid dargestellt wird. Die nächste Mutterlauge wird wieder eingedampft u. s. w., sodass aus 40 gr 1·6-Dichlorochlorids 30—35 gr Chloronitritochlorids erhalten werden. Die ersten zwei Mutterlaugen geben noch ziemlich reines 1·6-Dichlorochlorid, aus den folgenden aber entsteht durch Zersetzung des Natriumnitrits neben dem 1·6-Dichlorochlorid auch 1·6-Dichloronitrat, welches dank seiner schweren Löslichkeit in kaltem Wasser leicht entfernt und durch Kochen mit conc. HCl in das 1·6-Dichlorochlorid übergeführt werden kann.

Wie die Analysen des auf die beschriebene Weise erhaltenen, nicht umkristallisierten, mit Aether gewaschenen, im Exsiccator getrockneten Körpers zeigten, enthielt er ein Gemisch von Chloronitritochlorid und Chloronitritonitrit.

Kobaltbestimmungen:

0,0988 gr Subst. gaben 0,0507 gr $CoSO_4$ gef. 19,53 % Co
0,1072 „ „ „ 0,0553 „ „ „ 19,63 % Co
0,0909 „ „ „ 0,0470 „ „ „ 19,68 % Co

N.-Bestimmungen:

0,1281 gr Subst. gaben bei 722 mm red. Dr. und 14° C.
28,9 ccN. Gef. 25,15 % N.
0,1084 „ „ „ „ 723 mm „ „ 13° C.
24 ccN. Gef. 25,45 % N.
0,1192 „ „ „ „ 724 mm „ „ 15° C.
26,5 ccN. Gef. 24,8 % N.

Gef.	Berech. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl$	Berech. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_2$
Co = 19,53 %;		
Co = 19,63 %;	19,92 %	19,24 %
Co = 19,68 %;		
N. = 25,15 %;		
N. = 25,45 %;	23,64 %	27,40 %
N. = 24,8 %;		

Für die weitere Verarbeitung (Darstellung von Derivaten der Chloronitritoreihe etc.) ist es genügend, das Rohprodukt mit konz. HCl zu verreiben und darauf durch Waschen mit Alkohol und Aether und Erhitzen im Trockenschranke die anhaftende Salzsäure zu vertreiben. Um aber den Körper in analysenreiner Form zu erhalten, wurden 2 gr der Substanz in 35 cc. Wasser bei schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung mit 3—4 Tropfen konz. HCl versetzt und in den Exsiccator gestellt. Es fielen bald hellrote glänzende, spitze Nadeln mit scharfen Kanten aus, die auch grösser erhalten werden können, wenn man eine verdünntere Lösung gebraucht und dieselbe im Vacuum-Exsiccator zur Auskrystallisation stehen lässt. Die Analysen dieser Nadeln ergaben folgende Werte:

Kobaltbestimmungen:

0,1035 gr Subst. gaben 0,0536 gr $CoSO_4$. Gef. 19,71 %
0,0909 „ „ 0,0473 „ „ „ 19,80 %

N.-Bestimmung:

0,1311 gr Subst. gaben bei 724 red. Dr. und 13° C. 27,9 ccN.
Gef. 23,89 % N.

Chlorbestimmung:

0,1426 gr Subst. gaben 0,1376 gr AgCl. Gef. 23,87 % Cl.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}Cl\\ Coen_2\\ NO_2\end{matrix}\right]Cl$
Co : = 19,80 %; 19,71 %	19,92 %
N. : = 23,89 %;	23,64 %
Cl: = 23,87 %;	23,95 %

Wenn eine Lösung von Chloronitritochlorid längere Zeit auf dem Wasserbade eingedampft wird, so wird die hellrote Farbe derselben allmählig dunkler, bis sie ins Braune umschlägt. Die so zu einer sirupartigen Flüssigkeit konzentrierte Lösung scheidet, in den Vacuumexsiccator gestellt nach einigen Stunden dunkelrote blätterige, aus Aggregaten bestehende Krystalle aus, die schon früher bei der Umkrystallisierung des aus 1·6-Dichloronitrit dargestellten Chloronitritochlorids erhalten wurden. Beim Zerreiben geben sie ein dunkelrotes, fast braunes Pulver; durch ihre Farbe und Krystallform unterscheiden sie sich also von dem aus verdünnter Lösung erhaltenen Chloronitritochlorid. Die Analyse der Substanz ergab für dieselbe ebenfalls die Formel des Chloronitritochlorids.

Kobaltbestimmungen:

0,1200 gr Subst. gaben 0,0624 gr $CoSO_4$. Gef. 19,80 %
0,1343 „ „ „ 0,0705 gr „ „ 19,98 %
0,1007 „ „ „ 0,0520 gr „ „ 19,65 %

N.-Bestimmung:

0,1224 gr Subst. gaben bei 724 mm red. Dr. und 12° C. 25,8 ccN.
Gef. 23,78 %

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\ CoNO_2\\ Cl\end{matrix}\right]Cl$
Co = 19,80 %	19,92 %
Co = 19,98 %	
Co = 19,65 %	
N. = 23,78 %	23,64 %

Es ist auch gelungen, aus einer eingedampften, nicht zu stark konzentrierten, mit HCl angesäuerten Lösung von Chloronitritochlorid grosse, dunkelrote, aus monoklinen Prismen bestehende Krystalle zu erhalten, die sehr charakteristisch sind. Auch für dieselben ergab die Analyse die Formel des Chloronitritochlorids.

Kobaltbestimmungen:

0,1015 gr Subst. gaben 0,0528 gr $CoSO_4$. Gef. 19,80 %
0,1048 „ „ „ 0,0548 „ „ „ 19,90 %

Gefunden		Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl$
Co =	19,80 %; 19,90 %;	19,92 %

Die dunkelroten, aus konzentrierter Lösung erhaltenen Krystalle des Chloronitritochlorids sind in kaltem Wasser etwas leichter löslich als die hellroten Nadeln. 1 gr der ersten löst sich schon in 20 cc. Wasser, während die gleiche Quantität der zweiten 25—30 cc. Wasser erfordert. Konz. H_2SO_4 und HNO_3 erzeugen in den Lösungen sowohl der hellroten Nadeln als der dunkelroten Krystalle des Chloronitritochlorids identische Niederschläge.

Mit konz. HCl behandelt, gibt das Chloronitritochlorid in der Kälte nach einigem Stehen, in der Wärme sofort wieder 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid zurück.

Bei wiederholtem Eindampfen einer Chloronitritochloridlösung mit konz. Ammoniak bis zur Trockne wird ein braunes Harz erhalten, welches sich im Wasser leicht löst. Die wässerige Lösung desselben scheidet nach Zusatz von einigen Tropfen konz. HNO_3 einen krystallinischen, gelben Niederschlag mit Harz vermengt aus. Dieser Niederschlag wurde nicht weiter untersucht.

Chloronitritodiaethylendiaminkobaltinitrat $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_3$.

Zur Darstellung von $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_3$ wurde sowohl das

aus 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltinitrit, als auch das direkt aus 1·6-Dichlorochlorid dargestellte Chloronitritochlorid verwendet.

5 gr reines, umkrystallisiertes $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]Cl$ wurden in 100 gr kaltem Wasser gelöst und die abfiltrierte Lösung mit 4—5 Tropfen konz. HNO_3 versetzt. Beim Reiben mit dem Spatel fiel nach einigen Minuten ein reichlicher hellroter, krystallinischer Niederschlag aus, worauf noch einige Tropfen HNO_3 zugefügt wurden.

Die Reaktion geht fast quantitativ vor sich, indem die über dem Niederschlage sich befindende Flüssigkeit fast farblos wird. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von HNO_3 fällt aus der Chloronitritochloridlösung kein Niederschlag aus, da eine Zersetzung derselben eintritt. Der abgesaugte, mit Alkohol und Aether gewaschene und auf der Tonplatte getrocknete, aus feinen, glänzenden Kryställchen bestehende Körper wurde analysiert:

Kobaltbestimmung:

0,0974 gr Subst. gaben 0,0467 gr $CoSO_4$ = gef. 18,25 % Co.

Chlorbestimmung:

0,1189 gr Subst. gaben 0,0521 gr AgCl = gef. 10,89 % Cl.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_3$
Co = 18,25 %	18,29 %
Cl = 10,89 %	11,00 %

Das Cloronitritoaethylendiaminkobaltinitrat ist in kaltem Wasser fast unlöslich; in heissem löst es sich erst beim Kochen, oder bei andauerndem Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade. Durch Alkohol und Aether wird es aus der wässerigen Lösung wieder ausgefällt.

Beim Umkrystallisieren fallen dunkelrote, aus Blättchen bestehende Krystalle aus. Die Analyse derselben ergab folgende Werte:

Kobaltbestimmungen:

0,0880 gr Subst. gaben 0,0424 gr $CoSO_4$ gef. 18,33 % Co
0,0847 „ „ „ 0,0405 „ „ = „ 18,20 % „

Stickstoffbestimmung:

0,1085 gr Substanz gaben bei 722 mm red. Dr. und 13° C
25,4 ccN = gef. 26,22 % N.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_3$
Co = 18,33 %; 18,20 %	18,29 %
N = 26,22 %	26,04 %

Wenn eine Lösung von Chloronitritonitrat mit 2—3 Tropfen HCl angesäuert und auf dem Wasserbade bis zu einer konz. Lösung eingedampft wird, so fallen zuerst die oben beschriebenen dunkelroten Krystalle aus. Die Mutterlauge aber scheidet nach Eindunsten dunkelbraune, fast schwarze, bisweilen sehr grosse Blättchen aus, die beim Zerreiben ein braunes Pulver geben. Dieselben können auch direkt beim Umkrystallisieren des Chloronitritonitrats erhalten werden, wenn man die angesäuerte Lösung derselben 2—3 mal bis zu einer stark konzentrierten Flüssigkeit eindampft, sodann mit Wasser wieder verdünnt und im Exsiccator langsam auskrystallisieren lässt. Die Analyse dieses Körpers zeigte, dass er ein Gemisch enthielt.

Kobaltbestimmungen:

0,1004 gr Subst. gaben 0,0483 gr $CoSO_4$ = gef. 18,31 % Co
0,0989 „ „ „ 0,0483 „ „ = „ 18,59 % „

Chlorbestimmungen:

0,1075 gr Subst. gaben 0,0534 gr AgCl = gef. 12,28 % Cl
0,1141 „ „ „ 0,0594 „ „ = „ 12,87 % „

Gefunden	Ber. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_3$	Ber. für $\left[Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right]NO_3$
Co = 18,31 %; 18,59 %	18,29 %	18,91 %
Cl = 12,28 %; 12,8 %	11,00 %	22,75 %

Da vorausgesetzt wurde, dass neben dem braunen Chloronitritonitrat vielleicht auch das entsprechende Chlorid durch die zugefügte Salzsäure gebildet werden konnte, so wurde der Körper 3 Mal im Mörser mit HNO_3 verrieben und das abgesaugte, mit Alkohol und Aether gewaschene und im Exsiccator getrocknete Pulver analysiert:

0,1046 gr Subst. gaben 0,0511 gr $CoSO_4$ = gef. 18,59 % Co
0,1012 „ „ „ 0,0577 „ AgCl = „ 14,1 % Cl

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_3$
Co = 18,59 %	18,29 %
Cl = 14,1 %	11,00 %

Da es nicht gelungen war, den Körper auf diese Weise rein zu halten, wurde der Versuch gemacht, denselben aus salpetersaurer Lösung abzuscheiden. Eine eingedunstete und wieder verdünnte, mit 2 Tropfen konzentrierter HNO_3 versetzte Lösung von rotem Chloronitritonitrat schied nach längerm Stehen grosse braune Blättchen ab, die sich bei der Analyse als ein Isomeres des Chloronitritonitrat erwiesen.

Kobaltbestimmungen:

0,1092 gr Subst. gaben 0,0524 gr $CoSO_4$ = gef. 18,25 % Co
0,1051 „ „ „ 0,0501 „ „ = „ 18,47 % „

Chlorbestimmung im Rohre:

0,1039 gr Subst. gaben 0,0450 gr AgCl = gef. 10,72 % Cl

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_3$
Co = 18,25 %; 18,47 %	18,29 %
Cl = 10,72 %	11,00 %

Sowohl das braune Nitrat wie das rote (nicht umkrystallisierte) wurden je zu 3 Mal mit Silbernitrit behandelt.

Die trockene Substanz wurde mit wenig Wasser versetzt und mit überschüssigem Silbernitrit zuerst in der Kälte verrieben, das Ganze sodann erwärmt und schliesslich mit Wasser verdünnt und gekocht. Die abfiltrierte gelbe Lösung

wurde eingedunstet, von dem in Lösung übergegangenen, beim Erkalten sich abscheidenden Silbernitrit filtriert und in den Exsiccator gestellt. Nach 12 Stunden schied die Lösung, die aus dem *roten* Chloronitritonitrat erhalten war, ausschliesslich gelbbraune, längliche, charakteristische Krystalle von Dinitritodiaethylendiaminkobaltinitrat aus, die den *Flavosalzen* der Tetramminreihe entsprechen. Die Lösung dagegen, die aus dem *braunen* Chlonitritonitrat erhalten war, gab charakteristische gelbe Täfelchen von Dinitritodiaethylendiaminkobaltinitrat, die den *Croceosalzen* der Ammoniakreihe entsprechen. In 2 Fällen, wo vollkommen umgelagertes, ganz braunes Chloronitritonitrat mit Silbernitrit behandelt wurde, wurden ausschliesslich Krystalle von Croceosalz erhalten; im dritten Fall, wo umkrystallisiertes Chloronitritonitrat angewendet wurde, welches beim Zerreiben noch ein rotes Pulver gab, also nicht vollständig umgelagert war, wurden in den letzten Mutterlaugen nach Abscheidung des Croceosalzes auch Spuren von Flavonitrat konstatiert.

Kobaltbestimmung des Flavonitrats:

0,1000 gr Subst. gaben 0,0469 gr $CoSO_4$ = gef. 17,85 % Co

Kobaltbestimmung des Croceonitrats:

0,0983 gr Subst. gaben 0,0462 gr $CoSO_4$ = gef. 17,88 % Co

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\NO_2\end{matrix}\right]NO_3$
17,85 %; 17,88 % Co	17,71 % Co

Es wurden verschiedene Versuche gemacht, um das Chlorid der braunen Reihe zu erhalten, was aber nicht gelang. Bei gelindem Eindunsten des braunen Chloronitritonitrats mit einigen Tropfen HCl bildete sich 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltinitrat. Beim Zerreiben des braunen Chloronitritonitrats mit konz. HCl entstand in der Kälte rotes Chloronitritochlorid, in der Wärme dagegen 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid.

Chloronitritodiaethylendiaminkobaltisulfat $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]HSO_4$

Eine in der Kälte bereitete, filtrierte Lösung von 5 gr reinen, umkrystallisierten Chloronitritochlorids in 100 cc Wasser wurden bei starkem Umrühren mit einem Spatel mit 2—3 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. Es bildete sich bald ein Niederschlag, der beim weitern Zusetzen von einigen Tropfen H_2SO_4 sich bedeutend vermehrte. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure zersetzte sich die Flüssigkeit; es entstand dann gar kein Niederschlag, und beim Eindampfen der Lösung wurde Kobaltsulfat abgeschieden. Die besten Ausbeuten wurden erhalten beim Arbeiten mit kleinen Portionen. 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 genügten, um einen starken Niederschlag auf einem Uhrglase von 8 cm hervorzurufen. Wird die Reaktion vorsichtig geführt, so geht sie quantitativ vor sich, und die ganze, auf dem Uhrglase befindliche Flüssigkeit erstarrt zu einer roten Masse.

Der so erhaltene Körper besteht aus einem hellroten, kompakten Pulver, welches auch unter der Lupe sich nicht als krystallinisch erwies. Im kalten Wasser ist die Substanz fast unlöslich; im warmen löst sie sich erst nach längerm Erwärmen. Die Lösung rötet blaues Lakmuspapier. Eine konzentrierte wässerige Lösung schied nach wochenlangem Stehen keine Krystalle ab; nach vollständigem Austrocknen blieb ein harziges, dunkelrotes Produkt zurück. Die Verbindung wurde ebenfalls, wie das Chloronitritonitrat, sowohl aus dem nach I. wie nach II. Metode erhaltenen Chloronitritochlorid dargestellt.

Die Analyse gab für den Körper die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]HSO_4$

Analysen der aus dem nach I. Methode erhaltenen Chloronitritochlorid dargestellten Substanz:

Kobaltbestimmung:

0,1021 gr Subst. gaben 0,0444 gr $CoSO_4$ = gef. 16,54 % Co

N.-Bestimmung:

0,1202 gr Substanz gaben bei 720 mm red. Dr. und 12° C 21 ccN = gef. 19,60 % N.

Schwefelbestimmung (im Rohre):

0,1274 gr Subst. gaben 0,0853 gr $BaSO_4$ = gef. 9,15 % S

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoCl\\NO_2\end{matrix}\right]HSO_4$
Co = 16,54 %	16,50 %
S = 9,15 %	8,95 %
N = 19,60 %	19,58 %

Analysen der aus dem nach II. Methode dargestellten Chloronitritochlorid erhaltenen Substanz:

Kobaltbestimmungen:

0,0984 gr Subst. gaben 0,0438 gr $CoSO_4$ = gef. 16,84 % Co
0,0887 „ „ „ 0,0395 „ „ = „ 16,88 % „
0,0827 „ „ „ 0,0359 „ „ = „ 16,51 % „
0,0857 „ „ „ 0,0375 „ „ = „ 16,65 % „
0,0957 „ „ „ 0,0416 „ „ = „ 16,54 % „

Berechnet für:

$$\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]HSO_4 = 16{,}50\,\%\ Co.$$

Chloronitritodiaethylendiaminkobaltinitrit $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_2$

Eine filtrierte Lösung von 5 gr. reinen, umkrystallisierten Chloronitritochlorids in 100 ccm kaltem Wasser wurde mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert und mit einer Stange Natriumnitrits verrieben. Es bildete sich bald ein reichlicher, roter, fein krystallinischer Niederschlag, welcher abgesaugt, in Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. In kaltem Wasser löst sich der Körper erst nach längerm Stehen, in warmem dagegen leicht, wobei die rote Farbe der Lösung in Gelbbräunlich umschlägt. Beim Eindampfen derselben zur Trockne bleibt ein gelber Rückstand zurück, in dem eine Verbindung der Dinitritoreihe vermutet werden kann.

Die Analysen ergaben folgende Werte, die für die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_2$ übereinstimmeen.

Kobaltbestimmungen:

0,0956 gr Subst. gaben 0,0484 gr $CoSO_4$ = gef. 19,26 % Co
0,0983 „ „ „ 0,0499 „ „ = „ 19,33 % „

N.-Bestimmung:

0,1274 gr Substanz gaben bei 723 mm red. Dr. und 15° C 31,8 ccN — gef. 27,71 % N.

Chlorbestimmung (im Rohre):

0,1317 gr Substanz gaben 0,0603 AgCl = gef. 11,33 % Cl

	Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]NO_2$
Co	19,26 %; 19,33	19,24 %
N	= 27,71 %	27,40 %
Cl	11,33 %	11,58 %

Chloronitritodiaethylendiaminkobaltijodid.

Beim Versetzen einer in der Kälte bereiteten Lösung von 3 gr Chloronitritochlorid in 60 cc Wasser mit überschüssigem festem Jodkalium fällt bald ein feiner krystallinischer roter Niederschlag aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ: die über dem Niederschlag befindliche Lösung wird fast farblos. Der Körper löst sich erst nach längerm Stehen in kaltem Wasser, in warmem dagegen leicht auf. Die Analyse der mit Alkohol und Aether gewaschenen, im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

Kobaltbestimmungen:

0,0910 gr Subst. gaben 0,0368 gr $CoSO_4$ = gef. 15,39 % Co
0,0942 „ „ „ 0,0381 „ „ = „ 15,39 % „

N.-Bestimmung:

0,1264 gr. Subst. gaben bei 723 mm red. Dr. und 13,5° C
20,7 ccN = gef. 18,32 % N.

Halogenbestimmung:

0,1264 gr Substanz ergaben 0,1305 gr Halogensilber; davon verloren 0,0942 gr beim Durchleiten von Chlor 0,0225 gr.
Gefunden 9,56 % Cl und 33,15 % Jod.

	Gefunden:	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]J$:
Co	= 15,39 %; 15,39 %	15,23 %
N	= 18,32 %	18,06 %
Cl	= 9,56 %	9,16 %
J	= 33,15 %	32,77 %

Chloronitritodiaethylendiamminkobaltibromid $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]Br$

Wird eine kalte Lösung von 5 gr Chloronitritochlorid in 100 cc Wasser mit festem Bromkali verrieben, so fällt sehr bald das Chloronitritobromid in Form eines kompakten, kristallinischen roten Niederschlages aus. In kaltem Wasser ist der Körper schwer, in warmem leicht löslich. Die Analysen des abgesaugten, mit Alkohol und Aether gewaschenen, im Exsicator getrockneten Körpers ergaben folgende Werte:

Kobaltbestimmung:

0,0923 gr Subst. gaben 0,0421 gr $CoSO_4$ = gef. 17,36 % Co
0,0988 „ „ „ 0,0453 „ „ = „ 17,45 % „

N.-Bestimmung:

0,1314 gr Substanz gaben bei 720 mm red. Dr. und 11° C
24,3 ccN = gef. 20,83 % N.

Halogenbestimmung:

0,1421 gr Subst. gaben 0,1376 gr Halogensilber; davon verloren 0,1012 gr beim Durchleiten von Chlor 0,0135 gr.
Gefunden: 10,46 % Cl und 23,22 % Br.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]Br$
Co = 17,36 %; 17,45 %	17,33 %
N = 20,83 %	20,55 %
Cl = 10,46 %	10,42 %
Br = 23,22 %	23,49 %

Chloronitritodiaethylendiaminkobaltirhodanid $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\Cl\end{matrix}\right]SCN.$

Eine filtrierte Lösung von 5 gr umkrystallisiertem Chloronitritochlorid in 100 cc kaltem Wasser wurde genau mit einem Mol. festen Rhodankalium versetzt. Beim Umrühren der Lösung mit einem Glasstab fällt das in kaltem Wasser fast unlösliche Chloronitritorhodanid sofort in Form eines glänzenden, kompakten, krystallinischen Niederschlages aus. Aus 5 gr Chloronitritochlorid wurden 2,2 gr Chloronitrorhodanid erhalten. Der Körper löst sich in warmem Wasser leicht auf, wobei er eine Umlagerung erleidet, wie später darüber berichtet werden wird.

Die Analyse des mit Alkohol und Aether gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

Kobaltbestimmungen:

0,0925 gr Subst. gaben 0,0452 gr $CoSO_4$ = gef. 18,60 % Co
0,1041 „ „ „ 0,0504 „ „ = „ 18,42 % „
0,0832 „ „ „ 0,0407 „ „ = „ 18,61 % „

N.-Bestimmung:

0,1171 gr Substanz gaben bei 721 mm red. Dr. und 14° C 27,6 ccN = gef. 26,25 % N.

Schwefelbestimmung (im Rohre):

0,1247 gr Subst. gaben 0,0935 gr $BaSO_4$ = gef. 10,29 % S

Chlorbestimmung (im Rohre):

0,1372 gr Subst. gaben 0,0603 gr AgCl = gef. 10,87 % Cl

	Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO^2\\Cl\end{matrix}\right]SCN$
Co	= 18,60 %; 18,42 %; 18,61 %	18,52 %
N	= 26,25 %	26,37 %
S	= 10,29 %	10,04 %
Cl	= 10,87 %	11,14 %

Nitritonitratodiaethylendiaminkobaltinitrat $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\NO_3\end{matrix}\right]NO_3$.

5 gr Chloronitritochlorid wurden bei Erwärmung in 50 cc H_2O gelöst, mit etwas mehr als 2 Mol. Silbernitrat versetzt, das ganze zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, das Chlorsilber darauf abfiltriert, und die so erhaltene gelbe Lösung bis zu einer gewissen Konzentration eingedampft. Nach einigen Stunden fiel ein gelbes Salz aus, welches abgesaugt, vorsichtig mit kaltem Wasser darauf mit Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkristallisiert wurde. Es wurden kleine, undeutliche gelbe Krystalle erhalten. Die Analyse ergab, dass es ein Gemisch von Nitritonitratonitrit und Nitritonitratonitrat war, was dadurch erklärt werden konnte, dass das Chloronitritochlorid vor der Anwendung nicht umkrystallisiert wurde und Spuren von Chloronitritonitrit enthalten konnte. Die Analysen des gelben Körpers ergaben folgende Werte:

Kobaltbestimmungen:

0,1003 gr Subst. gaben 0,0464 gr $CoSO_4$ = gef. 17,61 % Co
0,0912 „ „ „ 0,0424 „ „ = „ 17,69 % „
0,0944 „ „ „ 0,0435 „ „ = „ 17,64 % „

Stickstoffbestimmung:

0,1406 gr Substanz gaben bei 722 mm red. Dr. und 11° C 35,8 ccN = gef. 28,52 % N.

	Gef.	Ber. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\No_3\end{matrix}\right]NO_3$	Ber. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\NO_3\end{matrix}\right]NO_3$
Co	= 17,61 %; 17,64 %; 17,69	16,90 %	17,71 %
N	= 28,52 %	28,08 %	28,43 %

Der Körper wurde in heissem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung mit HNO_3 versetzt. Es fiel sofort quantitativ ein hellgelber, kristallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und analysiert wurde.

Die Analyse ergab die Formel $\left[\begin{matrix} en_2 \\ CoNO_2 \\ NO_3 \end{matrix}\right] NO_3$

Kobaltbestimmungen:

0,1002 gr Subst. gaben 0,0447 gr $CoSO_4$ = gef. 16,98 % Co
0,0988 „ „ „ 0,0437 „ „ = „ 16,83 % „

Stickstoffbestimmung:

0,0995 gr Substanz gaben bei 723 mm red. Dr. und 14° C
24,9 ccN = gef. 28,00 % N.

Verbrennung:

0,1542 gr Subst. gaben 0,0759 Co_2 = gef. 13,42 % C
und 0,0655 gr H_2O = gef. 4,72 % H

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix} en_2 \\ CoNO_2 \\ NO_3 \end{matrix}\right] NO_3$
Co = 16,98 %; 16,83 %	16,95 %
N = 28,00 %	28,08 %
C = 13,42 %	13,75 %
H = 4,72 %	4,58 %

Nitritorhodanatodiaethylendiaminkobaltireihe.

Die Darstellung von Repräsentaten dieser Reihe gelang durch Umlangerung des Cloronitritodiaethylendiaminkobaltirhodanids. Vorher aber waren Versuche gemacht worden, dieselbe direkt durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloronitritodiaethylendiaminkobaltichlorid zu erhalten. Im Folgenden seien diese Versuch beschrieben.

Einwirkung von Rhodankalium auf Chloronitritodiaethylendiaminkobaltichlorid.

Eine konzentrierte Lösung von Chloronitritochlorid wurde mit festem Rhodankalium im Ueberschuss versetzt und auf der Flamme gekocht. Nach einiger Zeit bildete sich ein Brei welcher fast bis zur Trockne eingedampft und darauf mit kaltem Wasser ausgezogen wurde. Durch Decantieren wurde eine *Lösung* und ein *Rückstand* erhalten. Aus der Lösung, die hellrot war, fielen nach dem Eindunsten rote, verwitternde Nadeln aus, die sich als Dirhodanatorhodanid erwiesen; bei der Oxydation mittels Chlor [1]) gaben sie gelbe Nadeln von Hexamminsalz. In der Lauge der roten Nadeln fielen gelbbraune, unregelmässige Kristalle aus. Dieselben gaben bei der Oxydation mit Chlor 1·6-Dichlorodiaethylendiaminkobaltichlorid. Der oben erwähnte Rückstand wurde in warmem Wasser gelöst. Nach dem Eindampfen der Lösung fielen ebenfalls gelbbraune Krystalle aus, welche sich mit den schon beschriebenen als identisch erwiesen. Beigemengtes Dirhodanatorhodanid konnte leicht entfernt werden, da dasselbe leicht in kaltem Wasser löslich ist. Die gelbbraunen Krystalle erwiesen sich als wasserhaltig. Aus den vorgenommenen Analysen konnte für dieselben auf die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\SCN\end{matrix}\right]Cl + 2aq$ geschlossen werden.

Wasserbestimmung:

0,3414 gr Substanz verloren bei 10-stündigem Erhitzen im Trockenschrank 0,0355 gr.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_3\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl + 2aq$
10,4 % H_2O	10,15 %

Kobaltbestimmung der wasserhaltigen Substanz:

0,1033 gr Subst. gaben 0,0445 gr $CoSO_4$ = gef. 16,49 % Co

Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl + 2aq$: 16,64 % Co

[1]) A. Werner & Bräunlich. Z. f. An. Ch. Bd. 24. S. 155

Kobaltbestimmungen der entwässerten Substanz:

0,1041 gr Subst. gaben 0,0504 gr $CoSO_4$ = gef. 18,42 % Co
0,1012 „ „ „ 0,0492 „ „ = „ 18,49 % „
0,0791 „ „ „ 0,0383 „ „ = „ 18,37 % „

Chlorbestimmung der entwässerten Substanz (im Rohre):
0,1011 gr Subst. gaben 0,0443 gr AgCl = gef. 10,86 % Cl

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl$
Co = 18,42 %; 18,47 %; 18,37 %	18,52 %
Cl = 10,86 %	11,14 %

Es wurde auch der Versuch gemacht, genau 2 Mol. Rhodankalium auf Chloronitritochlorid einwirken zu lassen. Es gelang auf diese Weise, ausser den schon erwähnten Körpern eine unbedeutende Menge von blättchenartigen, gelbbraunen Krystallen zu erhalten, die im Wasser schwer löslich waren. Die geringe Quantität derselben gestattete nicht, sie eingehend zu analysieren. Es wurde nur eine Kobaltbestimmung gemacht:

0,0688 gr Substanz gaben 0,0314 gr $CoSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]SCN$
Co = 17,37 %	17,59 %

Aus dieser einzigen Analyse konnte also nicht als sicher festgestellt werden, ob der Körper wirklich ein Rhodanatonitritorhodanid war.

Bei der Schwierigkeit, die Körper von einander in reinem Zustande zu isolieren, und bei den geringen Ausbeuten die dabei erhalten wurden, konnte diese Darstellungsweise der Rhodanatonitritoreihe nicht angewendet werden; vielmehr wurde eine viel einfachere und vorteilhaftere Methode benützt, die im Folgenden beschrieben werden soll.

Nitritorhodanatodiaethylendiaminkobaltichlorid $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\SCN\end{matrix}\right]Cl + aq.$

Bei der Beschreibung der Darstellung des Chloronitritodiaethylendiaminkobaltirhodanids wurde erwähnt, dass aus

5 gr Chloronitritochlorid nur 2—2½ gr obiger Verbindung erhalten wurden. Die Lösung, die nach dem Absaugen des mit KCNS ausgefüllten Niederschlags zurückgeblieben war, wurde bis auf zwei Drittel ihres Volumens eingedampft. Die ursprünglich rote Flüssigkeit nahm beim Eindampfen eine hellere, rotgelbe bis gelbe Farbe an und setzte beim Erkalten eigentümliche gelbbraune Nadeln in ziemlich grosser Menge ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und auf der Thonplatte getrocknet. Bei der Analyse erwiesen sie sich als wasserhaltig. Das entwässerte Produkt ist stark hygroskopisch und nimmt, an die Luft gebracht, wieder 2 Mol. Wasser auf, was die ersten Analysen bedeutend erschwerte. Dieselben ergaben folgende Werte:

Wasserbestimmungen:

0,0932 gr Subst. im Trockenschranke 5 Std. bei 100—105° C erhitzt, verloren 0,0100 gr Wasser. = Gef. 10,73 % H_2O
0,1058 gr Subst. verloren 0,0133 gr = Gef. 12,5 % H_2O
0,2910 „ „ „ 0,0322 „ = „ 11,06 % H_2O

Kobaltbestimmungen:

0,1051 gr Subst. gaben 0,0444 gr $CoSO_4$ = Gef. 16,15 % Co
0,0981 „ „ „ 0,0426 „ „ = „ 16,57 % Co

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl+2aq$
H_2O = 10,73; 12,5; 11,06 %;	10,15 %
Co = 16,15; 16,57 %;	16,64 %

Kobaltbestimmungen der entwässerten Substanz:

0,0832 gr Subst. gaben 0,0422 gr $CoSO_4$ = Gef. 19,3 % Co
0,0903 „ „ „ 0,0449 „ „ = „ 18,92 % Co
0,1003 „ „ „ 0,0493 „ „ = „ 18,71 % Co

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl$
Co = 19,3 %; 18,92; 18,71;	18,52 %

Die weiteren Analysen bestätigten die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\SCN\\NO_2\end{matrix}\right]Co\,Cl + 2ag.$ Die Substanz verliert ihr Krystallwasser schon nach dreistündigem Erwärmen im Trockenschrank auf 100—105° oder nach 24-ständigem Verweilen über Schwefelsäure. Die entgültigen Analysen gaben folgende Resultate:

Wasserbestimmungen:

0,3108 gr Subst. verloren 0,0322 gr H_2O. = Gef. 10,36 %
0,1462 gr entwässerter Substanz zogen, nach 24-stündigem Verweilen neben einer Schale mit Wasser, wieder 0,0174 gr H_2O an, d. h. 12,03 % zu der wasserfreien Substanz berechnet (Theorie von 2 Mol. H_2O zum wasserfreien Nitritorhodanatochlorid berechnet = 11,31 %).
0,1344 gr Substanz verloren nach 24-stündigem Verweilen über Schwefelsäure 0,0132 gr H_2O. = Gefunden 10,6 % (Berechnet 10,15). Die Quantität Substanz regenerierte nach 24-stündigem Verweilen an der Luft 0,0141 gr H_2O.

Der Umstand, dass die Werte für die Regeneration des Krystallwasser zu hoch erhalten waren, kann dadurch erklärt werden, dass die Substanz an der Luft feucht geworden war.

Kobaltbestimmung:

0,1208 gr entwässerte Substanz gaben 0,0588 gr $CoSO_4$
= Gefunden 18,53 % Co

Stickstoffbestimmung:

0,1241 gr entwässerter Substanz gaben bei 720 mm red. Dr. und 20° C 31,6cc N. = Gefunden 26,42 % N

Chlorbestimmung:

0,1403 gr entwässerte Substanz gaben 0,0623 gr AgCl
= Gefunden 10,98 % Cl

Schwefelbestimmung:

0,1092 gr wasserhaltiger Substanz gaben 0,0738 $BaSO_4$.
= Gefunden 9,29 % S

	Gef.	Ber. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\SCN\end{matrix}\right]Cl + 2aq$	Ber. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl$
H_2O	= 10,36 %; 10,6 %;	10,15 %	—
Co	= 18,53 %;	—	18,52 %
N.	= 26,42 %;	—	26,37 %
Cl	= 10,98 %;	—	11,14 %
S.	= 9,20 %;	9,02 %	—

Der so erhaltene Körper zeigt unter der Lupe gelbbraune, flache, spiessförmige, teilweise abgestumpfte Nadeln, die an der Luft nicht verwittern. Dieselben lösen sich schon im kalten Wasser (1 gr in 25—30 cc H_2O) und scheiden sich, in warmem Wasser gelöst, beim Erkalten der Lösung bald wieder ab. Bei langsamer Krystallisation, nach 6-stündigem Verweilen der Lösung im Exsiccator werden viel grössere, schöner geformte Nadeln erhalten, die deshalb etwas dunkler aussehen.

Es muss bemerkt werden, dass die Lösung der Krystalle bezw. die ursprüngliche, nach dem Absaugen des Chloronitritorhodanids zurückbleibende Mutterlauge nur bis auf zwei Drittel ihres Volumens eingedampft werden kann, da bei stärkerm Eindunsten eine Zersetzung eintritt, und nicht die oben beschriebenen Nadeln, sondern eine gelbe, teilweise amorphe Masse erhalten wird, aus welcher bei der Umkrystallisation reine Krystalle von Nitritorhodanatochlorid nur in sehr kleiner Menge abgeschieden werden können.

Es wurde nun der Versuch gemacht, das Chloronitritorhodanid direkt in das Rhodanatonitritodiaethylendiaminkobaltichlorid umzulagern.

5 gr Chloronitritorhodanids wurden in kleiner Menge heissen Wassers gelöst und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und dies 3- 4 Mal wiederholt. Schon nach dem ersten Eindampfen konnte eine Umlagerung wahrgenommen werden, indem der trockene Rückstand eine gelbe Farbe angenommen hatte. Die zuletzt erhaltene konz. Lösung wurde in den Exsiccator gestellt, worauf sich sehr bald eine gelbe Masse ausschied. Dieselbe wurde abgesaugt und umkrystal-

lisiert; es gelang jedoch nicht, die schon beschriebenen gelbbraunen Nadeln daraus zu erhalten. Die Lösung wurde darauf mit 2—3 Tropfen konzentrierter HCl versetzt. Bei starkem Reiben mit dem Spatel fiel sofort ein hellgelber, krystallinischer, aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag quantitativ aus: Die darüber befindliche Lösung war farblos. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analysen gaben folgende Werte:

Wasserbestimmung:

(Erhitzen im Trockenschrank auf 100—105)

0,1116 gr Subst. verloren 0,0116 gr H_2O. = 10,39 % H_2O

Kobaltbestimmung:

0,0991 gr Subst, gaben 0,0429 gr $CoSO_4$ = Gef. 16,47 % Co

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl + 2aq$
H_2O = 10,39 %	10,15 %
Co = 16,47 %	16,64 %

Aus diesen Analysen erwies sich für diese Substanz ebenfalls die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl + 2aq.$ Bei langsamer Umkrystallisation dieser Blättchen schieden sich in sehr kleiner Menge die obenbeschriebenen gelbbraunen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge derselben aber wurde wieder eine gelbe, amorphe Masse erhalten.

Um das mit konzentrierter HCl gefällte Produkt mit den gelbbraunen Nadeln des Rhodanatonitritochlorids zu identifizieren, wurde eine Lösung der letztern ebenfalls mit 2—3 Tropfen konzentrierter HCl versetzt. Es fiel ein dem früher beschriebenen ähnlicher, hellgelber, aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag aus, dessen Analyse folgende Werte ergab:

Wasserbestimmung:

0,1214 gr Subst. Verloren 0,0127 gr H_2O. = Gef. 10,46 % H_2O

Kobaltbestimmung:

0,0940 gr Subst. gaben 0,0406 gr $CoSO_4$. — Gef. 16,44 % Co.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Cl + 2aq$
Co = 16,44 %	16,64 %
H_2O = 10,46 %	10,15 %

Also hatte sich die beim Eindampfen des Chloronitritodiaethylendiaminkobaltirhodanids erhaltene gelbe Masse als ein Umlagerungsprodukt erwiesen. Es wurde nun zur Lösung der Frage geschritten, weshalb die glatte Umwandlung des Chloronitritorhodanids in ein krystallinisches Rhodanatonitritochlorid nicht gelungen war, und beim Umkrystallisieren der gelben Masse nur kleine Mengen von gelbbraunen Nadeln erhalten wurden. Die ausgeführten Versuche zeigten, dass die Lösung des Chloronitritorhodanids nicht bis zur Trockne und überhaupt nicht zu lange eingedampft werden darf, da sonst Zersetzung eintritt. Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich folgende Methode für die Umlagerung des Chloronitritodiaethylendiaminkobaltirhodanids in das Rhodanatonitritodieathylendiaminkobaltichlorid.

5 gr trockenen Chloronitritorhodanids werden in einer Schale mit ganz wenig Wasser überschichtet und darauf eingedampft. Das schwerer lösliche Chloronitritorhodanid lagert sich schon nach einigen Minuten in das leichter lösliche Rhodanatonitritochlorid um, welches sich teilweise löst, wobei die Lösung dunkelbraun wird, während der ungelöste Teil gelb geworden ist. Man lässt keine Eindampfung zu, sondern nimmt nach 10—15 Minuten die Schale vom Wasserbade ab und stellt sie in den Exsiccator: nach dem Erkalten hat sich eine gelbe krystallinische Masse gebildet, die nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft, unter der Lupe deutliche, glänzende, gelbe Nadeln zeigt, die nach der Umkrystallisation die schon früher beschriebenen, für das Rhodanatonitritodiaethylendiaminkobaltichlorid charakteristischen grossen und darum auch etwas dunklern gelbbraunen Nadeln geben. Die Ausbeute ist insofern eine gute als bei

der Darstellung von Chloronitritorhodanid aus Chloronitritochlorid das ausgefällte Rhodanid quantitativ umgelagert wird, während die zurückgebliebene Mutterlauge bei vorsichtigem Eindampfen ebenfalls quantitativ die gelbbraunen Nadeln des Rhodanatonitritrochlorids abscheidet. Aus 17 gr Chloronitritochlorids wurden 9,8 gr Chloronitritorhodanids erhalten; aus der Mutterlauge fielen 6,7 gr der gelbbraunen Nadeln aus.

Die Analysen des durch Umlagerung des Chloronitritorhodanids erhaltenen und umkrystallisierten Körpers zeigten folgende Werte:

Wasserhaltige Substanz.

Wasserbestimmungen:

1,304 gr Subst. Verloren 0,1345 gr H_2O = Gef. 10,31 % H_2O
0,1033 „ „ „ 0,0110 „ „ = „ 10,64 % „
0,1039 „ „ „ 0,0103 „ „ = „ 9,99 % „

Kobaltbestimmungen:

0,0962 gr Subst. gaben 0,0415 gr $CoSO_4$ = Gef. 16,42 % Co
0,1015 „ „ „ 0,0443 „ „ = „ 16,61 % „
0,0820 „ „ „ 0,0363 „ „ = „ 16,84 % „

Schwefelbestimmung:

0,1414 gr Subst. gaben 0,0950 $BaSO_4$ = Gef. 9,22 % S

Ebenso wie die aus der Mutterlauge erhaltenen gelbbraunen Nadeln zieht auch das entwässerte Umlagerungsprodukt 2 Mol. Wasser an der Luft an:

0,1348 gr Subst. verloren im Trockenschranke bei 100—105° 0,0141 gr Wasser. (Gefunden 10,5 %) und nahmen nach 24 Stunden 0,0148 gr wieder auf.

	Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\ Co{-}SCN\\ NO_2\end{matrix}\right]Cl+2ag$
H_2O	10,31; 10,64; 9,99; 10,5	10,15 %
Co	16,42; 16,61; 16,84	16,64 %
S	9,22	9,02 %

Entwässerte Substanz.

Kobaltbestimmung:

0,0921 gr Subst. gaben 0,0452 $CoSO_4$ = Gef. 18,68 % Co

N.-Bestimmung:

0,1111 gr Subst. gaben bei 722 mm red. Dr. und 19° C
27,1 cc N = Gef. 26,61 % N

Chlorbestimmung:

0,1381 gr Subst. gaben 0,0615 gr AgCl = Gef. 11,02 % Cl

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{smallmatrix} & /en_2 \\ Co & -SCN \\ & \backslash NO_2 \end{smallmatrix}\right]Cl$
Co 18,68 %	18,52 %
N 26,61 %	26,37 %
Cl 11,02 %	11,14 %

Die Eigenschaften des Nitritorhodanatodiaethylendiaminkobaltichlorids sind oben schon beschrieben worden.

Bei der Darstellung dieses Körpers im Grossen kann man die Lösung des Chloronitritochlorids direkt mit KCNS eindampfen und auskrystallisieren lassen; zu beachten aber ist, dass man genau 1 Mol. KCNS anwenden muss, da bei Ueberschuss desselben sich auch Nitritorhodanatodiaethylendiaminkobaltirhodanid bildet.

Eine Lösung von Rhodanatonitritochlorid gibt mit verschiedenen Reagentien sehr glatt Niederschläge, die sehr schöne Krystalle geben. Es ist jedoch nicht gelungen, ein Sulfat der Reihe darzustellen. Beim Eindampfen einer Lösung von Rhodanatonitritochlorid mit konz. HCl tritt eine Zersetzung ein; es wird ein braunes Harz erhalten, das in kaltem Wasser leicht löslich ist; die Lösung desselben scheidet beim Versetzen mit einigen Tropfen HCl einen roten Niederschlag ab, der in kaltem Wasser unlöslich ist, in heissem dagegen sich erst beim Kochen löst. Er konnte nicht umkrystallisiert werden und gab beim Eindunsten seiner wässerigen Lösung wieder braunes Harz zurück. Die Analysen ergaben keine übereinstimmende Resultate.

Bei der Darstellung von Derivaten der Rhodanatonitritoreihe ist der Umstand zu beachten, dass beim längern Erwärmen einer Lösung von Rhodanatonitritochlorid eine Zersetzung eintritt. Die Ausbeuten werden bedeutend beeinträchtigt, wenn länger erhitzte Lösungen des Ausgangsmaterials zur Darstellung von Derivaten der Rhodanatonitritoreihe angewendet werden. Ebenfalls müssen frisch bereitete Lösungen von Rhodanatonitritochlorid verwendet werden, da bei längerm Stehen dieselben sich zersetzen.

Rhodanatonitritodiaethylendiaminkobaltinitrat $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNO_2\\SCN\end{matrix}\right]NO_3$

5 gr Nitritorhodanatodiaethylendiaminkobaltichlorids wurden in 100 cc Wasser bei schwachem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 4—5 Tropfen konz. HNO_3 versetzt. Beim Umrühren mit dem Spatel fiel sehr bald ein reichlicher gelber Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen, auf der Thonplatte getrocknet und umkrystallisiert. Es schieden sich dunkelbraunrote, glänzende Krystalle ab, die unter der Lupe undeutliche Tafeln zeigten. In kaltem Wasser sind sie schwer (1 : 125), im warmem erst bei längerm Erhitzen löslich. Es ist zu bemerken, dass kein Ueberschuss von HNO_3 angewendet werden darf, da sonst leicht eine Zersetzung eintreten kann. Erst nachdem der Niederschlag ausgefallen ist, kann man noch einige Tropfen HNO_3 zufügen, um die Reaktion zu vervollständigen. Die Analysen ergaben folgende Werte:

Kobaltbestimmung:

0,0947 gr Subst. gaben 0,0428 gr $CoSO_4$ = Gef. 17,20 % Co
0,0922 „ „ „ 0,0418 „ „ = „ 17,19 % „

N.-Bestimmung:

0,1230 gr Subst. gaben bei 724 mm red. Dr. und 19° C. 32,2 ccN = Gef. 28,58 %.

Schwefelbestimmung:

0,1310 gr Subst. gaben 0,0868 gr $BaSO_4$ = Gef. 9,10 %.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix} /NO_2 \\ Co—SCN \\ \backslash en_2 \end{matrix}\right] NO_3$
Co = 17,20 %; 17,19 %	17,10 %
N = 28,58 %	28,40 %
S = 9,10 %	9,27 %

Rhodanatonitritodiaethylendiaminkobaltijodid $\left[\begin{matrix} en_2 \\ CoSCN \\ \backslash NO_2 \end{matrix}\right] J.$

Eine ebenso wie oben dargestellte Lösung ven 5 gr Rhodanatonitritochlorid wird mit etwas mehr als einem Mol. festen Jodkaliums versetzt. Beim Verreiben mit dem Spatel fällt bald ein rötlich-gelber Niederschlag aus. Derselbe wird wie üblich abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und umkristallisiert. Es fallen schöne, glänzende, dunkelrote, aus flachen Prismen bestehende Krystalle aus. Die eingedampfte ursprüngliche Mutterlauge scheidet ebenfalls dieselben Krystalle aus, sodass die Ausbeute ziemlich quantitativ ist. Der Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem löst er sich erst bei längerm Erwärmen. Die Analysem ergaben folgende Werte:

Kobaltbestimmung.

0,0876 gr Subst. gaben 0,0330 $CoSO_4$ = Gef. 14,34 % Co
0,1045 „ „ „ 0,0396 „ „ 14,42 % „

N.-Bestimmung.

0,1096 gr Subst. gaben bei 722 mm red. Dr. und 19 ° C 20,8 ccN = Gef. 20,66 % N

Jodbestimmung.

0,1312 gr Subst. gaben 0,0748 gr AgJ = Gef. 30,81 % J

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix} en_2 \\ CoSCN \\ NO_2 \end{matrix}\right] J$
Co = 14,34 %; 14,42 %	14,39 %
N = 20,66 %	20,49 %
J = 30,81 %	30,97 %

Rhodanatonitritodiaethylendiaminkobaltibromid $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Br.$

Eine kalte Lösung von 5 gr Rhodanatonitritochlorid wird mit etwas mehr als einem Mol. KBr versetzt. Beim Verreiben der Lösung mit dem Spatel fällt auch hier sehr bald ein rötlich-gelber Niederschlag aus. Derselbe wird in heissem Wasser gelöst; nach dem Eindunsten fallen dunkelbraunrote, aus undeutlichen Krystallen bestehende kleine Drusen aus. Die ursprüngliche Mutterlauge scheidet nach dem Eindampfen dieselben Drusen ab. Das Rhodonatonitritobromid ist in kaltem Wasser schwer löslich, in warmem dagegen viel leichter. Der Körper wurde wiederholt umkrystallisiert und analysiert:

Kobaltbestimmung:

0,0887 gr Subst. gaben 0,0382 gr $CoSO_4$ = Gef. 16,39 % Co
0,0983 „ „ „ 0,0421 „ „ = „ 16,29 % „

N.-Bestimmung:

0,1314 gr Subst. gaben bei 721 mm red. Dr. und 17 ° C 27,8 ccN = Gef. 23,23 % N

Brombestimmung:

0,1342 gr Subst. gaben 0,0689 gr AgBr Gef. 21,84 % Br

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]Br$
Co = 16,39 %; 16,29 %;	16,25 %
N = 23,23 %	23,14 %
Br = 21,84 %	22,03 %

Rhodanatonitritodiaethylendiaminkobaltirhodanid $\left[\begin{matrix}en_2\\CoNo_2\\SCN\end{matrix}\right]SCN$

Versetzt man eine frisch bereitete kalte Lösung von 5 gr Rhodanatonitritochlorid in 100 cc Wasser mit etwas mehr als einem Mol. festem KCNS, so fällt sehr bald beim Verreiben der Lösung ein rötlich-gelber Niederschlag aus. Derselbe gibt nach dem Umkrystallisieren gelbbraune, glänzende, bisweilen grosse Krystalle aus, die unter der Lupe

schief abgeschnittene, spitze Säulen zeigen. Das Rhodanatonitritorhodanid ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in warmem erst bei längerm Erhitzen. Die wässerige Lösung wird von Alkohol und Aether ausgefällt, was auch der Fall bei den früher beschriebenen Verbindungen derselben Reihe ist. Die ursprüngliche Mutterlauge scheidet nach dem Eindampfen ebenfalls Krystalle des Rhodanatonitritorhodanids ab, sodass die Ausbeute eine ziemlich gute ist.

Kobaltbestimmung.

0,0900 gr Subst. gaben 0,0413 $CoSO_4$ Gef. 17,47 % Co
0,0957 „ „ „ 0,0437 „ = „ 17,38 % „

N.-Bestimmung.

0,1226 gr Subst. gaben bei 720 mm red. Dr. und 20° C 32,9 cc N = Gef. 29,00 % N

Schwefelbestimmung (im Rohre):

0,1128 gr Subst. gaben 0,1554 gr $BaSO_4$ = Gef. 18,92 % S

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]SCN$
Co = 17,47 %; 17,38 %;	17,59 %
N = 29,00 %	28,74 %
S = 18,92 %	18,77 %

Versuche der Darstellung eines Golddoppelsalzes.

Eine kalte Lösung von 1,6 gr Rhodanatonitritochlorid wurde mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 2 gr $KAuCl_4$ in wässeriger Lösung versetzt. Es fiel sofort ein gelber, fein krystallinischer Niederschlag aus.

Die Analysen gaben folgende Werte:

0,1172 gr Subst. gaben 0,0428 gr Au — Gef. 36,51 % Au
0,1172 „ „ „ 0,0330 gr $CoSO_4$ = Gef. 10,71 % Co
0,1119 „ „ „ bei 724 mm red. Dr. und 21° C 16,1 cc N = Gef. 15,55 % N
0,1500 „ „ „ 0,0923 gr AgCl = Gef. 15,21 % Cl
0,1000 „ „ „ 0,0619 „ „ = „ 15,32 % „

Gef.	Ber. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]AuCl_4$	Ber. für $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]AuCl_2$
Au = 36,51 %	31,67 %	35,8 %
Co = 10,71 %	9,48 %	10,70 %
N = 15,55 %	13,50 %	15,24 %
Cl = 15,21 %	22,83 %	12,85 %

Verhältnis: Co = 1; Au = 1,02; N = 6,1; Cl = 2,3.

Es scheint also, dass das erhaltene Produkt die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]AuCl_2$ hat und nicht die Formel $\left[\begin{matrix}en_2\\CoSCN\\NO_2\end{matrix}\right]AuCl_4$, wie zu erwarten wäre.

Die Versuche, ein Platindoppelsalz zu erhalten, gelang nicht; beim Fällen einer Lösung von Rhodanatonitritochlorid mit $KPtCl_4$ wurde wohl ein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten, die vorgenommenen Analysen aber stimmten mit keiner Formel überein.

Beim Fällen einer Lösung von Rhodanatonitritochlorid mit konz. H_2SO_4 wurde stets nach längerm Stehen oder Eindampfen der Lösung nur Kobaltsulfat erhalten.

Vorliegende Arbeit wurde vom Sommer-Semester 1898 bis zum Winter-Semester 1899 im Chemischen Laboratorium der Universität Zürich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. WERNER ausgeführt, welchem ich hiermit meinen Dank für seine liebenswürdige Unterstützung ausspreche.

ZÜRICH, im August 1902.